Konzeption einer Einführung in die chemische Energetik über die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtszuständen

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Erziehungswissenschaften
an der
Pädagogischen Hochschule Ruhr
in Dortmund

vorgelegt von
HEINZ-JÜRGEN KULLMANN
aus Marl

Drucklegung: September 1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538101_0033

Konzeption

einer Einführung in die chemische Energetik

über die

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

von Gleichgewichtszuständen

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Erziehungswissenschaften

an der

Pädagogischen Hochschule Ruhr

in Dortmund

vorgelegt von

Heinz-Jürgen Kullmann aus Merl

Drucklegung: September 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. H.-J. Schmidt, Pädagogische Hochschule Ruhr

Korreferenten: Prof. Dr. J. Nölting, Universität Göttingen
Prof. Dr. H. Rauchfuß, Pädagogische Hochschule Ruhr

Tag der mündlichen Prüfung: 30. August 1979

Druck: Koffler-Druck, 46 Dortmund, Schwanenstraße 30

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1975 bis Oktober 1978 an der Pädagogischen Hochschule Ruhr in Dortmund erstellt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Schmidt und Herrn Prof. Dr. Nölting für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

0. VORBEMERKUNGEN 1

1. DIE ROLLE DER CHEMISCHEN ENERGETIK IM CHEMIEUNTERRICHT 3

1.1 Ansprüche an einen zeitgemäßen Chemieunterricht 3

1.2 Chemische Energetik in einem strukturierten Chemieunterricht 6

2. DIE BEHANDLUNG DER CHEMISCHEN ENERGETIK IN DER (SCHUL-) LITERATUR 8

2.1 Die Beobachtung von Wechselwirkungen zwischen Materie und Energie als Einstieg in die chemische Energetik 10

2.2 Der Systembegriff 12

2.3 Kalorimetrische Messungen 13

2.4 Enthalpie und innere Energie 17

2.5 Nomenklaturfragen 18

2.6 Die Ermittlung von Reaktionswärmen über Kreisprozesse und das Arbeiten mit Standardwerten 20

2.7 Chemische Systeme im Gleichgewichtszustand 22

2.7.1 Das Massenwirkungsgesetz 22

2.7.2 Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage 24

2.7.3 Chemisches Gleichgewicht und freie Enthalpie 27

2.7.3.1 Der Begriff der freien Enthalpie 27

2.7.3.2 Die Bedeutung der Änderung der freien Enthalpie für die Gleichgewichtslage 29

2.7.3.3 Der Entropiebegriff 34

2.7.3.4 Enthalpie- und Entropieänderungen als konkurrierende Faktoren bei der Gleichgewichtseinstellung 37

2.8 Zusammenfassung 39

3. BEGRÜNDUNG UND DARSTELLUNG EINER KONZEPTION ZUR BEHANDLUNG DER CHEMISCHEN ENERGETIK 41

3.1 Begründung der Konzeption 41

3.1.1 Ausgangssituation 41

3.1.2 Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtszuständen als zentraler Punkt der Konzeption 44

3.1.2.1 Grundlagen 45

3.1.2.2 Beschreibung des Vorgehens 47

3.2 Inhaltliche Darstellung der Konzeption 53

3.2.1 Das Verhalten von Stoffen unter Raumbedingungen 53

3.2.1.1 Ziele 53

3.2.1.2 Gedankengang 54

3.2.1.3 Durchführung 55

3.2.1.3.1 Aggregatzustand und Ordnungsgrad 55

3.2.1.3.2 Zustandsänderungen als Folge des Verteilungsbestrebens der Materie 56

3.2.1.3.3 Zustandsänderung und Temperaturänderung 62

3.2.1.4 Schlußfolgerung 66

3.2.2 Der Systembegriff als Grundlage für quantitatives Arbeiten 68

3.2.2.1 Ziele 68

3.2.2.2 Gedankengang 69

3.2.2.3 Durchführung 70

3.2.2.3.1 Festlegung von Systemen 70

3.2.2.3.2 Größen zur Beschreibung des Zustands eines Systems 76

3.2.2.3.3 Die Änderung des Energiezustands eines Systems 80

3.2.3 Verdampfungsgleichgewichte 88

3.2.3.1 Ziele 88

3.2.3.2 Gedankengang 89

3.2.3.3 Durchführung 90

3.2.3.3.1 Der Dampfdruck als Gleichgewichtskonstante 90

3.2.3.3.2 Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks 92

3.2.3.3.3 Die Verdampfungswärme 102

3.2.3.3.4 Weiterentwicklung der Dampfdruckgleichung aus 3.2.3.3.2 107

3.2.3.4 Zusammenfassung 109

3.2.4 Lösungsgleichgewichte 111

3.2.4.1 Ziele 111

3.2.4.2 Gedankengang 112

3.2.4.3 Durchführung 114

3.2.4.3.1 Der Lösungsprozeß als Gleichgewichtsreaktion 114

3.2.4.3.2 Die Temperaturabhängigkeit von Lösungsgleichgewichten 116

3.2.4.3.3 Die Lösungswärme 125

3.2.4.3.4 Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts schwerlöslicher Salze 134

3.2.4.4 Zusammenfassung 140

3.2.5 Allgemeine Gleichgewichtsreaktionen 142

3.2.5.1 Ziele 142

3.2.5.2 Gedankengang 143

3.2.5.3 Durchführung 144

3.2.5.3.1 Die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten 144

3.2.5.3.2 Die elektrochemische Zelle im Gleichgewichtszustand 154

3.2.5.3.3 Der Energieumsatz bei chemischen Reaktionen 155

3.2.5.3.4 Weiterentwicklung der Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage chemischer Systeme 155

3.2.5.3.5 Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung 161

3.2.5.3.6 Ein Versuch zur Bestimmung thermodynamischer Größen durch EMK-Messungen 162

4. ZUSAMMENFASSUNG 167

5. ANHANG 168

5.1 Verzeichnis häufig verwendeter Symbole 168

5.2 Physikalische Konstanten 170

5.3 Verwendete Abkürzungen 170

5.4 Literaturverzeichnis 171

6. LEBENSLAUF 178

0. VORBEMERKUNGEN

Während die chemische Energetik bis zu Beginn der siebziger Jahre im Chemieunterricht eine nur untergeordnete Rolle spielte, ist sie in den letzten Jahren immer stärker in den Mittelpunkt des Interesses der Fachdidaktiker gerückt. Die Zahl der Publikationen zu dem Thema hat kontinuierlich zugenommen, erste Niederschläge finden sich in den Lehrplänen der Kultusminister.

Wenn auch Übereinstimmung darüber besteht, daß die Kenntnis der energetischen Voraussetzungen chemischer Reaktionen wichtig für das Verständnis des Verhaltens von Stoffen ist, gehen doch die Ansichten bei der Frage nach den Wegen zur Vermittlung solcher Kenntnisse auseinander. So wollen SKOTNICKY und WENINGER (72) über den Begriff der Arbeitsfähigkeit in der Sekundarstufe II Grundzüge der an der Hochschule gelehrten Thermodynamik einführen, während JOB (34) ein neues, jedoch umstrittenes (28) Begriffssystem entwickelt hat. Diesen und anderen mathematisch anspruchsvollen theoretischen Ansätzen steht mit dem NUFFIELD-Projekt (54 - 59) ein mehr auf chemische Schülerversuche bezogenes Vorgehen gegenüber.

Thermodynamik ist von der Hochschule her als weitgehend eigenständige Disziplin bekannt, deren Arbeitsweisen und Prinzipien eher in der Physik und Mathematik als in der Chemie begründet liegen (5/9). Es ist nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine vereinfachte Thermodynamik für die Schule zu entwickeln. An einfachen quantitativen Versuchen sollen Gesetzmäßigkeiten erarbei-

tet werden, die stoffliches Verhalten erklären. Nach einigen Vorüberlegungen zum Chemieunterricht und zum Stellenwert der chemischen Energetik wird die Behandlung der anstehenden Fragen in der Literatur untersucht. Die Ergebnisse leiten über zur Begründung und Darstellung einer eigenen Konzeption.

1. DIE ROLLE DER CHEMISCHEN ENERGETIK IM CHEMIEUNTERRICHT

1.1 Ansprüche an einen zeitgemäßen Chemieunterricht

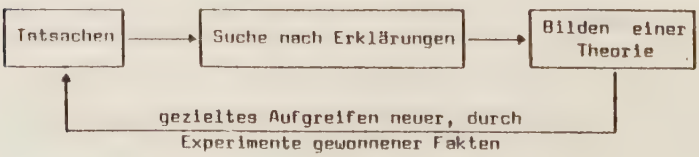
Chemie ist die Wissenschaft von den Stoffen, ihrer Zusammensetzung und Darstellung, ihren stofflichen Veränderungen und den dabei herrschenden Gesetzmäßigkeiten (1). Ausgehend von der Beobachtung chemischer Prozesse geht es um das Erkennen von Zusammenhängen und die Entwicklung von Theorien, die das stoffliche Verhalten erklären und Vorhersagen ermöglichen. Wenn Chemie unterrichtet wird, besteht die wichtigste Aufgabe darin, einen Eindruck vom Wesen chemischer Arbeits- und Denkweisen zu vermitteln. Man fordert daher, die Herausarbeitung allgemeiner Zusammenhänge zum Generalziel des Chemieunterrichts zu machen und kann einer breiten Zustimmung gewiß sein (9).

Die Forderung ist nicht neu, und wenn sie immer wieder neu formuliert wird, ist dies ein Zeichen dafür, daß ihre Umsetzung in die Schulwirklichkeit noch nicht befriedigend gelungen ist. In die gleiche Richtung zielt die lernpsychologisch begründete Aussage BRUNERS, daß das "Curriculum für ein Fach von dem fundamentalen Verständnis des Faches her aufgebaut werden soll, das sich aus den tragenden, seine Struktur ausmachenden Prinzipien gewinnen läßt" (47/42). Dabei darf es jedoch nicht durch eine zu einseitige Betonung von Inhalts- und Strukturaspekten zu einer

Vernachlässigung der Vermittlungsprozesse in den curricularen Konzepten kommen (49).

Eine solche Strukturierung darf nicht nach formalen Gesichtspunkten durchgeführt werden. Wenn Chemie an der Hochschule aufgegliedert in weitgehend selbstständige Teilbereiche gelehrt wird, mag das seine Gründe haben, ist aber keine Struktur im obigen Sinne. Das Gefüge des Curriculums ist so aufzubauen, daß ihm Prinzipien zugrundeliegen, die den gesamten Bereich chemischen Denkens und Arbeitens umfassen. Daß im Schulunterricht eine Aufgliederung in anorganische, organische und gegebenenfalls physikalische Chemie nicht unabdingbar ist, zeigen moderne angelsächsische Curricula, insbesonders die englischen NUFFIELD Projekte (53 - 59). Nicht einzelne Umsetzungen stehen im Mittelpunkt, sondern man versucht die Stoffauswahl auf die Erarbeitung allgemeiner Zusammenhänge hin auszurichten.

Wie können die für das Fach Chemie grundlegenden Prinzipien in den Unterricht eingebracht werden? Der Lehrende kann sie vorgeben oder durch die Lernenden erarbeiten lassen. Letzteres trifft sich mit der Forderung nach einem forschenden Unterricht, nur darf man eines nicht vergessen: Die konkrete Aufgabenstellung durch den Lehrer ist bereits eine Vorgabe und verweist in der Regel auf Lösungswege. Das Vorgehen im Unterricht läßt sich wie folgt skizzieren:



Der Weg der Erkenntnisgewinnung kann nicht ohne die Hilfe des Lehrers beschritten werden, der die Überlegungen in die richtigen Bahnen zu lenken und immer wieder Anstöße und Lösungshilfen zu geben hat.

Im Verlauf des Vermittlungsprozesses spielen chemische Experimente eine entscheidende Rolle. Während sie früher überwiegend vom Lehrer (gegebenenfalls unter Assistenz eines Schülers) als Demonstrationsversuche durchgeführt wurden, sind in den letzten Jahren Schülerexperimente wieder stärker in den Mittelpunkt gerückt. Hinweise auf eine experimentelle Tätigkeit von Schülern finden sich nach LAUTENSCHLÄGER (41/18) bereits bei Rousseau und Herbart. In Deutschland traten chemische Schülerübungen in den zwanziger Jahren des 19. Jahrhunderts zum ersten Mal in Erscheinung und waren 40 Jahre später wesentlicher Bestandteil des Arbeitsschulgedankens. Durch den zweiten Weltkrieg ging jedoch der größte Teil dessen, was bis dahin in die Praxis umgesetzt wurde, verloren (41/208). Den praktischen Übungen in den Schullaboratorien liegt nach BRUNER "die Annahme zugrunde, daß etwas tun einem hilft, es zu verstehen" (47/41). Selbst so schwierige Lerninhalte wie das Atommodell können, wie NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (56/82 ff) zeigt, in quantitativen Schülerversuchen experimentell erarbeitet werden. Daß infolge zeitlicher und technischer Probleme nicht immer alle benötigten Daten aus eigenen Experimenten hergeleitet werden können, soll den Schülern durchaus bewußt werden. Die fehlende Information liefert jedoch nicht der Lehrer, sondern die Schüler gewinnen sie mit Hilfe ihres "Book of Data" (60).

Der Chemieunterricht darf nicht ausschließlich auf ein zukünftiges naturwissenschaftliches Studium hin ausgerichtet sein. Es sind solche Curricula anzulegen, "nach denen durchschnittliche Schüler von durchschnittlichen Lehrern unterrichtet werden können" (47/31). Ansonsten besteht die Gefahr, daß, wie 1963 mit dem CHEMICAL BOND APPROACH PROJECT (6) in den USA, ein zu anspruchsvolles Curriculum an Lehrern und Schülern vorbeientwickelt wird.

1.2 Chemische Energetik in einem strukturierten Chemieunterricht

Der Gedanke einer Strukturierung der Lerninhalte nach übergreifenden Prinzipien ist seit Mitte der 60iger Jahre in Amerika und Großbritannien in mehreren Unterrichtsprogrammen aufgegriffen worden. In Deutschland ist SPRECKELSEN (73) mit einem Grundschullehrgang hervorgetreten. Wenn auch in diesen Programmen eine Reihe von gemeinsamen Ansätzen zu finden ist, so gibt es doch keine Übereinstimmung bei der Auswahl der Prinzipien, die zur Strukturierung der Lerninhalte herangezogen werden (40/281).

Bei allen unterschiedlichen Ansätzen ist unumstritten, daß Prinzipien aus dem Bereich der Energetik und hier besonders der Energieerhaltungssatz zu diesen übergreifenden Strukturelementen gehören. Stoff- und Energieumwandlungen treten stets zusammen auf und sind gemeinsame Merkmale einer jeden chemischen Reaktion. Nur aus dem quantitativen Erfassen dieses Zusammenhangs können che-

mische Prozesse verstanden werden. Auf die Erarbeitung der dabei auftretenden Gesetzmäßigkeiten hin ist der Chemieunterricht auszurichten.

2. DIE BEHANDLUNG DER CHEMISCHEN ENERGETIK IN DER (SCHUL-) LITERATUR

Die Behandlung energetischer Fragen im Chemieunterricht soll dem Verständnis chemischer Prozesse dienen, sich auf die Arbeit der Schüler beziehen und aus dieser hervorgehen.

In diesem Sinne kann die Behandlung energetisch-stofflicher Zusammenhänge, wie sie in modernen Physikbüchern und als Thermodynamik in den für die Universität bestimmten Lehrbüchern der physikalischen Chemie zu finden ist, nicht weiterhelfen. Ausgangspunkt für die Entwicklung der Gesetzmäßigkeiten sind dort Zustandsänderungen idealer Gase, also physikalische Vorgänge. WRIGHT (79/9) weist darauf hin, daß selbst Chemiestudenten Thermodynamik oft als "not chemistry" bezeichnen und gibt ihnen weitgehend recht. Selbst wenn Ergebnisse thermodynamischen Denkens chemische Prozesse betreffen, erkennt er die Art der Argumentation in den Lehrbüchern der pyhsikalischen Chemie als überwiegend "nicht-chemisch", da sie in erster Linie in der Physik und Mathematik begründet liegt.

Den heutigen Lehrplänen gemäß soll der chemischen Energetik im Unterricht der SI/II eine größere Bedeutung zukommen. Viele der zur Zeit verbreiteten Lehrbücher (vgl. 17, 26, 39, 48) können diesem Anspruch nicht genügen. Ein moderneres (8) handelt das Thema in einem Abschnitt konzentriert und nur theoretisch ab. Auch in vielen für die Universität bestimmten allgemeinen Lehrbüchern (z.B. 27) wird kaum auf die Energetik chemischer Re-

aktionen eingegangen.

Ergiebiger ist das Studium der angelsächsischen Literatur. Seit Beginn der sechziger Jahre entstand in den Vereinigten Staaten und in Großbritannien eine Reihe zum Teil sehr anspruchsvoller Curricula für den naturwissenschaftlichen Unterricht (68, 69, 70). Zu den bekanntesten Entwicklungen gehören die englischen NUFFIELD Projekte (53 - 59), die zur Zeit eine Neubearbeitung erfahren und auch in Deutschland große Beachtung gefunden haben. Anders als in den genannten deutschen Unterrichtswerken gehört hier die chemische Energetik zu den Leitthemen, die sich durch den gesamten mehrjährigen Kurs hindurchziehen. In enger Anlehnung an diese Entwicklungen wurde von WAINRIGHT (78) eine Artikelserie veröffentlicht, mit der unter anderem gezeigt werden soll, wie sich wichtige energetisch-stoffliche Zusammenhänge experimentell erarbeiten lassen.

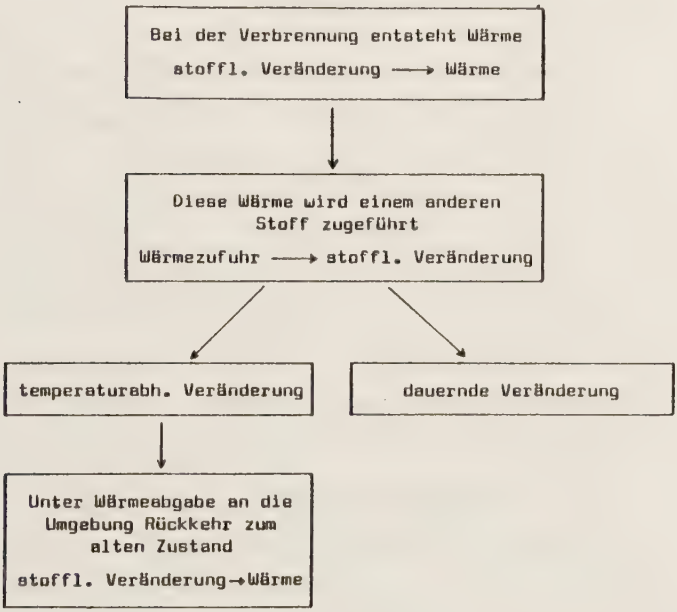
Im folgenden werden wesentliche Aussagen und Vorstellungen zu thematisch wichtigen Bereichen der chemischen Energetik vorgestellt und mögliche Konsequenzen diskutiert. Zur Gliederung dieser Bereiche und Einzelaspekte wird eine Folge zugrundegelegt, bei der man ausgehend von der Beobachtung von Wechselwirkungen zwischen Materie und Energie zur Erkenntnis der energetischen und entropischen Bedingtheit des chemischen Gleichgewichts gelangt. Damit treten Grundzüge eines Konzeptes zutage, das die Basis der weiteren Überlegungen ist.

2.1 Die Beobachtung von Wechselwirkungen zwischen Materie und Energie als Einstieg in die chemische Energetik

Frühe Forschungen auf dem Gebiet der Thermodynamik führten zum Gedanken des Temperaturgleichgewichts und zum Gesetz von der Erhaltung der Energie (5/176). Diese beiden Voraussetzungen auf einfache Art und Weise zu erarbeiten, ist das amerikanische Primarstufencurriculum COPES (11 - 16) bestrebt. Unterschiedlich warme Wasserproben werden gemischt, wobei zehnjährige Schüler die Einstellung eines Temperaturgleichgewichts und die Erhaltung der Gesamtenergie diskutieren (14/86 ff). An anderer Stelle (14/183 ff) wird an einfachen Versuchen die Richtung des Temperaturausgleichs untersucht. Später "mischt" man warmes Wasser mit Eis und bringt die dabei "verlorengegangene" Energie in einen Zusammenhang mit der Zustandsänderung des Eises und der Änderung der Bindungskräfte zwischen den Teilchen (14/284 ff). Gegen Ende des sechsten Schuljahres wird von den Schülern das Verteilungsbestreben der Materie diskutiert und in einfachen Modellversuchen nachvollzogen (16/283 ff). Damit wird schon in der Elementary School die Grundlage für eine spätere Behandlung des Entropiebegriffs gelegt.

Das Erkennen eines Zusammenhangs zwischen Stoff- und Energieumwandlungen ist in NUFFIELD O-LEVEL CHEMISTRY (54) ein Hauptziel der ersten, zwei Jahre währenden Unterrichtsphase (7. und 8. Schuljahr im englischen Schulsystem). Sie soll zur Bildung einer Erfahrungsgrundlage dienen, der Schwerpunkt der Arbeit liegt im Schülerexperiment. Anstelle des sonst gewohnten Begriffs der "Reaktion" hat man den der "Veränderung" (change) in den Mittel-

punkt gerückt. Unter dem Begriff der Veränderung werden sowohl stoffliche als auch energetische subsummiert. Die mitunter nicht einfache Unterscheidung zwischen chemischen und physikalischen Prozessen entfällt. Dem Unterricht liegt folgendes Konzept zugrunde:



Beispiele für temperaturabhängige Veränderungen sind Verdampfungs- und Schmelzprozesse und Vorgänge wie die Dehydratisierung von Kupfersulfat im geschlossenen System. Unter den Begriff "dauernde Veränderung" fallen Verbrennungsvorgänge (54/37). Diese Unterscheidung ist nicht richtig, da es sich auch bei der Verbrennung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. So entsteht, was

sich in der Schule allerdings nicht zeigen läßt, bei hohen Temperaturen aus dem Verbrennungsprodukt Wasser in erheblichem Maße Wasserstoff und Sauerstoff. Dies berücksichtigend wird an gleicher Stelle in REVISED NUFFIELD CHEMISTRY (61/62) von Reaktionen gesprochen, die nur in eine Richtung zu laufen scheinen und die Frage, ob dies wirklich der Fall ist, offengelassen.

In den genannten Curricula taucht der Begriff der chemischen Energie auf. Darunter wird die Energie verstanden, durch die die Teilchen zu größeren Strukturen zusammengehalten werden. In einem anderen Curriculum (71/4) wird chemische Energie als potentielle Energie von Materie beschrieben, die durch die Positionen von Atomen und Molekülen in den Strukturen bestimmt ist. Führt man dies weiter aus und faßt Wärme als kinetische Energie von Teilchen auf, so ergibt sich folgendes Bild:

Exotherme Reaktion: Umwandlung von pot. in kin. Energie
Endotherme Reaktion: Umwandlung von kin. in pot. Energie

Wie in der Physik bleibt die Gesamtenergie als Summe von potentieller und kinetischer Energie erhalten.

2.2 Der Systembegriff

Die Beobachtung von Wechselwirkungen zwischen Materie und Energie findet in einem begrenzten Bereich statt. Zur Abgrenzung solcher Bereiche unterscheidet man drei Arten von Systemen:

Isolierte Systeme:	Kein Energie- und Materieaustausch mit anderen Systemen möglich (Universum)
Geschlossene Systeme:	Kein Materieaustausch, jedoch Energieaustausch mit anderen Systemen möglich (z.B. abgeschlossenes Gefäß mit Wasser, das Wärme aufnehmen oder abgeben kann)
Offene Systeme:	Sowohl Energie- als auch Materieaustausch mit anderen Systemen möglich (z.B. Becherglas mit siedendem Wasser)

Die Beschreibung der Systeme erfolgt über leicht meßbare Variable wie Druck, Volumen, Masse und Temperatur.

Eine Einführung in die chemische Energetik auf der Grundlage des Systembegriffs wurde von KEUNE und RÖSLER (40) beschrieben. Sie benutzen einen ausgefeilten Formalismus, mit dessen Hilfe verschiedene chemische Prozesse und die dabei auftretenden Energieumsätze dargestellt werden. In den NUFFIELD-Projekten taucht der Systembegriff explizit nur da auf, wo es um die Erarbeitung der Begriffe exotherm, endotherm, innere Energie und Enthalpie geht. Die nach COPES in der amerikanischen Grundschule unterrichteten Schüler verstehen unter System einen räumlichen Bereich, in dem sie ihre Untersuchungen durchführen. Dies kann ein Becherglas mit Wasser, aber auch der ganze Klassenraum sein.

2.3 Kalorimetrische Messungen

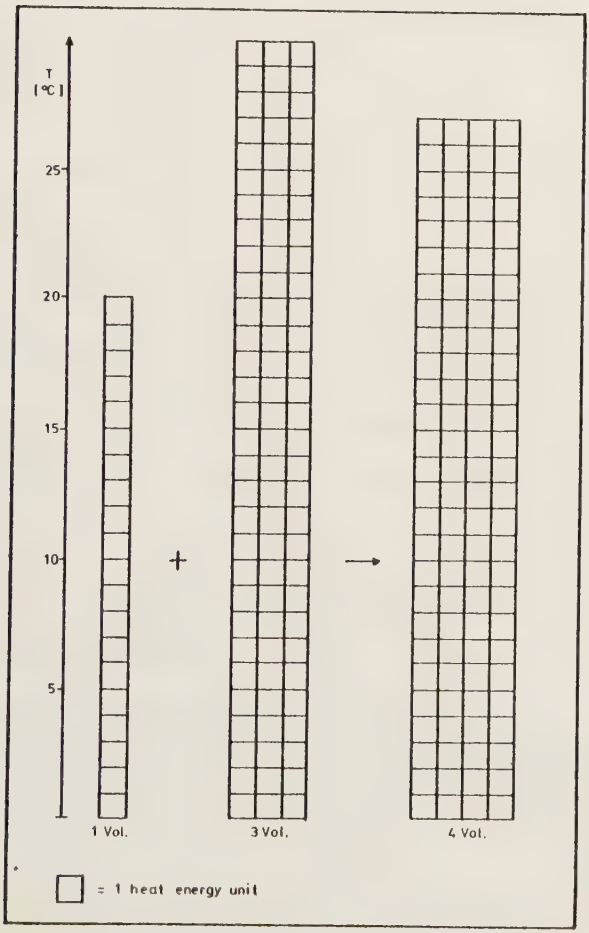
Folgt man einem deutschen Standardwerk der experimentellen Schulchemie (4/211 f), so ist der Einsatz von Kalorimetergefäßen

und Beckmannthermometern Grundvoraussetzung für das Messen von Reaktionswärmen. Dies bedeutet in der Praxis ein weitgehendes Verzichten auf Schülerversuche. Auch für Lehrer ist das Arbeiten mit einem Beckmannthermometer oft zu aufwendig.

Demgegenüber wird an anderer Stelle (54/403 ff) überzeugend demonstriert, daß selbst bei Verwendung von Kunststoffbechern (Joghurtbecher) und einfachen Thermometern (ggf. mit 1/10-grad Einteilung) quantitatives Arbeiten mit oft verblüffender Genauigkeit möglich ist. Wenn bei der Untersuchung von Verbrennungsvorgängen (56/156) auf ein Kalorimeter nicht verzichtet werden kann, so kommt man doch mit einem normalen Thermometer aus. Ein amerikanisches Unterrichtsprogramm (29/337) stellt ein einfaches Verbrennungskalorimter vor, das sich jeder Schüler in kurzer Zeit selbst basteln kann und mit dem die Verbrennungswärme von Süßigkeiten bestimmt wird. Anschließend kann man darüber sprechen, welche Arbeit der menschliche Körper mit Hilfe dieser Energie zu leisten vermag. Entsprechende Vergleiche werden in einem größeren Zusammenhang in NUFFIELD O-LEVEL CHEMISTRY (54/421 ff) gezogen.

Zur Ermittlung und Veranschaulichung der bei Stoffumwandlungen umgesetzten Wärmebeträge hat COPES ein Verfahren entwickelt, mit dem bereits in der Grundschule (1. bis 6. Schuljahr im amerikanischen Schulsystem) gearbeitet wird. Das Verfahren ermöglicht es zwar, ohne Rechenaufwand Mischungstemperaturen und Reaktionswärmen zu ermitteln, ist aber in der dargebotenen Form nicht unproblematisch und kann unter Umständen zur Entwicklung falscher

Vorstellungen beitragen. Der Vorgang beim Mischen von Wasser wird wie folgt veranschaulicht (14/149):



Die obige Darstellung ist das Ergebnis eines Schülerexperiments, bei dem zwei "heat energy units" an die Umgebung und damit an ein anderes System verlorengehen. Setzt man die Erhaltung der

Energie und ein geschlossenes System voraus, so lassen sich nur durch Umverteilen und Abzählen von "heat energy units" Mischungstemperaturen bestimmen. Bei der Anwendung des Verfahrens auf chemische Reaktionen stellen die Schüler fest, daß "heat energy units" "verlorengehen" oder "neu entstehen" und erklären dies, z.B. beim Schmelzen von Eis (14/284 ff), mit der Änderung der Bindungsenergie zwischen den Teilchen.

Diesem Vorgehen gegenüber ist einzuwenden, daß die "heat energy units" von den Dimensionen her keine Energiebeträge darstellen. Der Einwand entfällt zwar, wenn man bei der graphischen Veranschaulichung der Vorgänge (Abb. S. 15) anstelle der Volumina die Wärmekapazitäten aufträgt, jedoch verliert das Verfahren dadurch vieles von der Einfachheit, die es für eine Anwendung in der Grundschule (4. Schuljahr) geeignet macht. Auch kann bei den Schülern leicht der Eindruck entstehen, daß es ein absolutes Maß für den "Wärmeinhalt" eines Systems gibt. Hier wäre eine Diskussion der Grundlage des Vorgehens erforderlich, aus der hervorgehen muß, daß die Flächen in der Abbildung nur Energiedifferenzen gegenüber einem Standardzustand bei 0 ^{o}C darstellen. Ob der Einsatz des Verfahrens im Unterricht unter diesen Bedingungen noch didaktisch sinnvoll ist, erscheint sehr fraglich.

2.4 Enthalpie und innere Energie

Der Zusammenhang zwischen der Änderung ΔH der Enthalpie und ΔU der inneren Energie eines Systems läßt sich durch die Beziehung

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

ausdrücken. Dabei ist $p \cdot \Delta V$ je nach Vorzeichen die vom oder am System geleistete Arbeit.

Die Differenz zwischen ΔH und ΔU ist bei den in der Schule durchgeführten Versuchen vom Betrag her fast immer unbedeutend. Zum einen laufen selbst in offenen Systemen die meisten Versuche praktisch bei Volumenkonstanz ($p \cdot \Delta V \rightarrow 0$) ab, zum anderen ist bei Reaktionen, die die Bildung eines Gases zur Folge haben, der Faktor $p \cdot \Delta V$ verglichen mit ΔH meist sehr klein. Da in der Schule nur in offenen Systemen oder geschlossenen mit beweglichen Grenzen (Kolbenproberversuche) gearbeitet wird, spielt dort nur die Untersuchung von Enthalpieänderungen eine Rolle.

Die Erarbeitung der Begriffe Enthalpie und innere Energie nimmt in den untersuchten Schulbüchern und Curricula keinen großen Raum ein. Einige (z.B. 26) verzichten ganz auf die Erarbeitung der Begriffe, andere (z.B. 39) begnügen sich mit dem Hinweis, daß Energieänderungen bei konstantem Druck Enthalpieänderungen genannt werden. In NUFFIELD O-LEVEL CHEMISTRY (54) wird von Beginn an mit dem Symbol ΔH gearbeitet, wobei "H" zunächst nur die Abkürzung für "heat" ist. In NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (58/164) werden am Beispiel der Reaktion von Schwefelsäure mit Zink die Vorgänge bei

konstantem Druck bzw. konstantem Volumen schematisch dargestellt, der Zusammenhang $\Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V$ theoretisch hergeleitet und die Größe des Faktors $p \cdot \Delta V$ (2,5 kJ/mol entstehendes Gas) rechnerisch ermittelt.

Ein ähnliches Vorgehen ist in einer von DEHNERT (20) zusammengestellten Unterrichtsreihe zu finden. Ihr ist ein einführender Versuch vorangestellt, der zeigt, daß die Reaktion von Schwefelsäure mit Magnesium bei konstantem Druck nicht nur zu einer Erwärmung des Systems führt, sondern auch mit einer Arbeitsleistung verbunden ist.

2.5 Nomenklaturfragen

Sehr ausführlich wird in NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (56/146 ff, 58/163 ff) auf Fragen der Verwendung energetischer Begriffe eingegangen. Folgendes Konzept liegt zugrunde:

Enthalpie	≙	H	≙	Wärmeinhalt
Enthalpieänderung	≙	ΔH	≙	Wärme
Enthalpieänderung der Verbrennung	≙	ΔH_c	≙	Verbrennungswärme (c = combustion)

Begriffe wie "Verbrennungsenthalpie", "Reaktionsenthalpie" und "Bildungsenthalpie" sind nicht zulässig, da nur Änderungen in den Enthalpien der Stoffe gemessen werden, die Absolutwerte jedoch unbestimmbar sind. Die kritisierten Begriffe drücken aus, daß es

verschiedene Arten von Enthalpien gibt; gemeint ist jedoch die Änderung der Enthalpie durch verschiedene Prozesse. Begriffe wie "Verbrennungswärme" und "Bildungswärme" sind zulässig, da von den Systemen Wärme aufgenommen oder abgegeben wird.

Wendet man die Überlegungen auf die Symbole an, so müßte konsequenterweise für die Verbrennungswärme $\Delta_c H$ stehen und nicht ΔH_c, denn die Indizes beziehen sich auf die Änderung der Enthalpie und nicht auf diese selbst. In der Fachliteratur wird die Stellung der Indizes unterschiedlich gehandhabt. So findet man für die Bildungswärme einerseits Schreibweisen wie $\Delta_f H$ (vgl. 3, 21), andererseits aber auch ΔH_f (vgl. 10, 18, 25). Eine durchgehende Benutzung der ersten Schreibweise wäre wünschenswert.

Keine Einheitlichkeit besteht bei der Wahl der Indizes. So findet man für die Bildungswärme die Abkürzungen f (formation) und B (Bildung), für die Schmelzwärme f (fusion), m (melting) und S (Schmelzen) und für die Verdampfungswärme b (boiling), v (vaporisation) und V (Verdampfung). In der deutschsprachigen Literatur werden sowohl aus dem Englischen als auch aus dem Deutschen sich herleitende Abkürzungen benutzt, wodurch es zu Überschneidungen und zu einem Nebeneinander von verschiedenen Indizes für ein und denselben Prozeß kommt.

Wenn in NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (s.o.) Enthalpie mit Wärmeinhalt (heat content) gleichgesetzt wird, ist dies aus zweierlei Sicht problematisch. Zum einen versteht man, selbst wenn auf die Unbestimmbarkeit des Wärmeinhalts hingewiesen wird, unter Inhalt doch etwas Meßbares. Zum anderen sei ein Beispiel angeführt: Rea-

giert eine Säure mit einer Base, so wird Wärme an die Umgebung abgegeben, und die Enthalpie des Systems verringert sich. Nach Ablauf des Prozesses hat das System eine geringere Enthalpie, jedoch die gleiche Temperatur wie zu Beginn. Den Schülern verständlich zu machen, daß das System bei gleicher Temperatur nun einen geringeren W ä r m e inhalt besitzt, dürfte nicht einfach sein. Auf die Verwendung des Begriffs Wärmeinhalt sollte besser ganz verzichtet werden.

Reagieren unterschiedliche Molzahlen verschiedener Stoffe miteinander, so genügt es nicht, die Enthalpieänderung des Systems in kJ/mol auszudrücken. In einem Lehrbuch (39/152) wird die Gleichung für die Oxidation von Kohlenmonoxid vorangestellt und im folgenden Text die Enthalpieänderung mit - 67,5 kcal/mol (≙ - 283 kJ/mol) angegeben. Gemeint sind - 67,5 kcal pro Mol entstehendes Kohlendioxid und nicht zum Beispiel pro Mol verbrauchten Sauerstoffs. Solche Bezüge dürfen nicht verlorengehen.

2.6 Die Ermittlung von Reaktionswärmen über Kreisprozesse und das Arbeiten mit Standardwerten

Grundlage für das Arbeiten mit Kreisprozessen und Standardwerten ist der Hess'sche Satz, der als Anwendung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik besagt, daß die Enthalpieänderung eines Systems beim Übergang in ein anderes unabhängig vom Reaktionsweg ist. Er wird in deutschen Schulbüchern nicht (vgl. 17, 48) oder

nur theoretisch (vgl. 26, 39) abgehandelt. BUKATSCH und GLÖCKNER (4/228) schlagen einen Versuch vor, für den ein Beckmannthermometer und ein Thermosgefäß benötigt werden und der Zeitaufwand mit drei Stunden angegeben ist. Daß es auch einfachere und für die Schule besser geeignete Versuche gibt, zeigen angelsächsische Quellen (7/80, 58/169).

An Beispielen wird den Schülern in NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (58/172) und einigen deutschen Lehrbüchern (26/82, 39/152) gezeigt, daß sich nicht für alle Stoffumwandlungen die Enthalpieänderungen experimentell bestimmen lassen. Während in den deutschen Schulbüchern (26, 39) nur kurz darauf hingewiesen wird, daß es möglich ist, Enthalpieänderungen indirekt aus den Bildungswärmen der Komponenten der Systeme zu ermitteln, werden in NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (56/144 ff, 58/163 ff) zunächst die Grundlagen erarbeitet: Um Enthalpieänderungen miteinander vergleichen zu können, legt man für die Umsetzungen Standardbedingungen (760 Torr, 298 K) fest. Kommt der Einwand, daß unter diesen Bedingungen bestimmte Stoffumwandlungen nicht durchführbar sind, so wird den Schülern mitgeteilt, daß man von den unter anderen Bedingungen ermittelten Werten für die Enthalpieänderung auf Standardbedingungen zurückrechnen kann. Verschiedene Standardreaktionswärmen werden definiert und die besondere Bedeutung der Standardbildungswärme herausgestellt. Anschließend findet ein intensives Arbeiten mit Kreisprozessen statt, in dessen Verlauf die Schüler Hydratationswärmen bestimmen, Vorhersagen über Reaktionswärmen und die Stabilität von Verbindungen machen und über den Born-Haberschen Kreisprozeß Gitterenergien ermitteln.

2.7 Chemische Systeme im Gleichgewichtszustand

2.7.1 Das Massenwirkungsgesetz

Auf die Bedeutung des Gleichgewichtsbegriffes wird in vielen Publikationen hingewiesen. Obwohl es in geschlossenen Systemen nur Gleichgewichtsreaktionen gibt, gewinnt man beim Studium von Schulbüchern meist den Eindruck, daß es sich um einen speziellen Reaktionstyp handelt. MENKE (50) gibt einen Überblick über die Behandlung des Themas in neun verbreiteten Gymnasiallehrbüchern und kritisiert den "in Schulbüchern vorgegaukelten vollständigen [Stoff-]Umsatz" (50/112). JÄCKEL (31) legt eine Übersicht über die Analyse von mehr als 100 Lehrbüchern der DDR vor und gelangt ebenfalls zu einem unbefriedigenden Ergebnis.

Die Lage des chemischen Gleichgewichts wird durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben. Seine Anwendung im Chemieunterricht ist unproblematisch; die Schwierigkeiten liegen in der Begründung und Herleitung der Gesetzmäßigkeit. Die in Schulbüchern bevorzugte kinetische Herleitung (Gleichsetzung der Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion) wird von FLECHSIG (22) kritisiert und generell abgelehnt. Demgegenüber zeigt JÄCKEL (31), daß der verbreitete Fehler, der in der Gleichsetzung des oft unbekannten Reaktionsmechanismus mit der Reaktionsgleichung liegt, nicht zu einer grundsätzlichen Ablehnung dieser Methode führen muß und in

der Schule eine wissenschaftlich einwandfreie kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes möglich ist. Es bleiben jedoch weitere Bedenken, auf die nicht eingagangen wird: Zum einen läßt es sich nicht experimentell zeigen, daß Hin- und Rückreaktion im Gleichgewichtszustand gleich schnell ablaufen, zum anderen stellt dieses Faktum nur das Ergebnis der Gleichgewichtseinstellung dar und vermag nicht die Frage nach der Ursache zu beantworten.

Welche Alternativen lassen sich aufweisen? Eine Podiumsdiskussion* auf der Jahrestagung des Vereins zur Förderung des mathematisch naturwissenschaftlichen Unterrichts vom 3. bis 7. April 1977 in Bochum ergab, daß die meisten Teilnehmer eine Einführung der "μ-Thermodynamik" und damit die thermodynamische Herleitung des Massenwirkungsgesetzes im Schulunterricht ablehnten. Im Gegensatz dazu wurde von JOB (36) die Ansicht vertreten, daß bereits von einem sehr frühen Zeitpunkt an in der Schule mit dem chemischen Potential μ gearbeitet werden kann. Seinem Konzept zufolge ist nach einigen Vorüberlegungen μ als Maß für den Umwandlungstrieb eines Stoffes einzuführen. Das chemische Gleichgewicht eines Systems ist dann erreicht, wenn auf Seiten der Ausgangsstoffe und Produkte der gleiche Umwandlungstrieb vorherrscht. Problematisch an einem solchen Vorgehen ist, daß die Schüler mit einer Größe arbeiten, die für sie zum einen nicht meßbar (die Werte werden ihnen in Tabellen vorgegeben), zum anderen aber auch nicht definiert ist.

---

*Teilnehmer: Prof. Dr. G.M. Schneider, Bochum; Prof. Dr. J. Woermann, Köln; Dr. L. Strohmeyer, Neuss; Dr. E. Flechsig, Hildesheim; Prof. Dr. H. Wenck, Bielefeld; Dr. G. Job, Hamburg

Ein anderer Weg wird in NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (57/81 ff, 59/65 ff) und NUFFIELD PHYSICAL SCIENCE (62/253 ff, 64/296 ff) beschritten. Ausgangspunkt ist die Untersuchung von Potentialdifferenzen zwischen Redoxsystemen. Die Gleichgewichtslage ist erreicht, wenn sich die Systeme nicht mehr ändern, wenn kein Strom mehr fließt und die Zelle keine Arbeit mehr leisten kann (57/95 ff, 64/296 ff). Im Gleichgewichtszustand existiert zwischen den Halbzellen keine Potentialdifferenz mehr. Anschließend wird das Massenwirkungsgesetz in seiner bekannten Form für eine allgemeine Reaktion formuliert (64/299). Auf seine Ableitung wird zwar verzichtet; die Schüler lernen jedoch, daß die Gleichgewichtslage energetisch bedingt ist.

2.7.2 Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage

Die Gleichgewichtslage chemischer Systeme ist von Bedeutung für die Rentabilität vieler technischer Prozesse. Auf die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, die hier eine große Rolle spielt, wird in den meisten deutschen Schulbüchern (vgl. 17, 26, 39, 48) nicht eingegangen. JANSEN (32) entwickelte einen aufwendigen Demonstrationsversuch zur Temperaturabhängigkeit des Boudouard-Gleichgewichts. An anderen Stellen (51, 52) werden zwei einfache Reagenzglasversuche zu dem Thema beschrieben. Eine Erarbeitung des mathematischen Zusammenhangs zwischen der Gleichgewichtskonstanten und der Temperatur wurde in der deutschen Schul-

literatur nicht gefunden.

Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts wird in NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (56/314 ff, 57/150 ff) ausführlich behandelt. Man untersucht u.a. das System

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_2 \qquad (\Delta H = +\ 58{,}2\ kJ)$$

und stellt fest, daß bei einer Temperaturerhöhung das Gesamtvolumen (N_2O_4 + NO_2) erheblich stärker zunimmt als dies nach den Gasgesetzen der Fall sein dürfte. Das bedeutet eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts nach rechts. Es können nun für verschiedene Temperaturen die Gleichgewichtskonstanten experimentell ermittelt werden. Eine Tabelle zeigt für weitere Reaktionen den Einfluß von Temperaturänderungen auf die Gleichgewichtslage. Man stellt fest, daß eine Temperaturerhöhung bei einer exothermen Reaktion zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts zu den Ausgangsstoffen und bei einer endothermen Reaktion zu einer Verschiebung zu den Produkten hin führt. In einer späteren Unterrichtsphase (57/150 ff) wird ein mathematischer Zusammenhang gesucht. Anhand graphischer Darstellungen, in denen die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten k_c gegen die reziproken Werte der absoluten Temperatur T aufgetragen werden, wird unter Anleitung des Lehrers die Beziehung

$$\lg k_c = A + B \cdot \frac{1}{T} \qquad (I)$$

entwickelt. Anschließend teilt der Lehrer mit, daß sich der Gradient B durch $-\Delta H/2{,}3\,R$ (R = Gaskonstante) ersetzen und die

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten durch

$$\lg k_c = A - \frac{\Delta H}{2{,}3\ R} \cdot \frac{1}{T} \qquad \text{(II)}$$

beschreiben läßt.

Bei der Gesamtbeurteilung des Vorgehens ist zu fragen, ob nicht von Beginn an mit dem natürlichen Logarithmus gearbeitet werden sollte. Dies hat den Vorteil, daß der Faktor 2,3 aus der Gleichung (II) herausfällt, der, ohne daß es die Schüler merken, auch in der Konstanten A (konstant für ein bestimmtes System in einem nicht zu großen Temperaturbereich) steckt. Dann treten in (II) nur noch chemische bzw. physikalische Größen auf, und es eröffnen sich, wie im dritten Teil der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, Möglichkeiten, die Schüler auch an der Erarbeitung des Schlußpunktes mitwirken zu lassen. Bei der Suche nach einer linearen Funktion wird der Lehrer ohnehin die entscheidenden Anstöße geben müssen. Welcher Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten k_c gegen 1/T aufgetragen wird, ist für die Linearität ohne Bedeutung. Die Unterschiede drücken sich nur in den Steigungen und Achsenabschnitten der Geraden aus, und es ist der Auftragungsmodus am besten geeignet, der diese am leichtesten interpretieren läßt.

2.7.3 Chemisches Gleichgewicht und freie Enthalpie

2.7.3.1 Der Begriff der freien Enthalpie

Anstelle des Begriffs der freien Enthalpie findet man in deutschen Schulbüchern den der "chemischen Affinität". HENNIGER und FRANK (26/17) beschränken sich mit der Aussage, daß man das Bestreben von Stoffen miteinander zu reagieren chemische Affinität nennt. KEMPER und FLADT (39/28) bezeichnen so das Bindungsbestreben der Stoffe und teilen später (39/153) mit, daß die Bildungsenthalpie eines Stoffes ein angenähertes Maß für diese Größe ist. Worin die Annäherung liegt bleibt offen. Die Problematik des schulischen Affinitätsbegriffs wurde eingehend von JÜRICKE (37, 38) diskutiert, der in seiner Untersuchung feststellt, daß gestützt auf Lehrbücher elementare Fehler begangen werden.

NUFFIELD O-LEVEL CHEMISTRY (54/421 ff) ermittelt über die EMK einer Daniellzelle die maximale Arbeit, die ein System theoretisch leisten könnte und nennt sie ΔG^0 ($\Delta G^0 = - n \cdot F \Delta E^0$). Kalorimetrische Messungen zeigen, daß sie vom Betrag her nicht mit der Enthalpieänderung des Systems identisch ist. ΔG^0 ist der Teil der umgesetzten Energie, der maximal für eine Arbeitsleistung zur Verfügung steht und wird von da an freie Energie (free energy) genannt. Gegen Ende des Kapitels erfahren die Schüler, daß die

Änderung der freien Energie ein Maß für die Triebkraft chemischer Reaktionen ist.

Es bleibt unverständlich, warum die Autoren von NUFFIELD O-LEVEL CHEMISTRY im Zusammenhang mit ΔG° von freier Energie sprechen und nicht den korrekten Begriff freie Enthalpie benutzen. Schon der durchgeführte Vergleich mit der Enthalpieänderung des Systems sollte dies nahelegen. Wenn heute die Begriffe freie Energie (A) und freie Enthalpie (G) durch Helmholtz- bzw. Gibbs-Energie ersetzt werden, ist das aus didaktischer Sicht zu bedauern, da mit ihnen der Bezug zur inneren Energie U und Enthalpie H nicht mehr zum Ausdruck kommt.

Würde man die in NUFFIELD O-LEVEL CHEMISTRY gewonnenen Erkenntnisse zusammenfassen, so ließe sich im Ansatz die Gibbs-Helmholtz-Gleichung entwickeln. Es bietet sich folgender Gedankengang an:

(1) ΔH° ist die zu einer Stoffumwandlung gehörende Enthalpieänderung. Sie ist weitgehend temperaturunabhängig.

(2) ΔG° ist der Teil der Energie, der maximal für eine Arbeitsleistung zur Verfügung steht. ΔG° ist temperaturabhängig (ggf. Temperaturabhängigkeit der EMK einer Zelle zeigen).

(3) ΔH° setzt sich also aus ΔG° und einer weiteren Größe zusammen:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + \text{weitere Größe}$$

bzw.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \text{weitere Größe}$$

(4) Da ΔH° weitgehend temperaturunabhängig und ΔG° temperaturabhängig ist, muß die Temperatur bei der Bestimmung dieser weiteren Größe eine Rolle spielen.

Das Zeichen "o" kennzeichnet den Bezug von ΔH und ΔG auf gleiche äußere Bedingungen (Standardzustand), ohne den eine solche Beziehung nicht gelten kann. Eine Aussage über die Zusammensetzung der nicht definierten temperaturabhängigen Größe kann das Konzept nicht liefern.

Auf die Behandlung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung wird in der Mehrzahl der deutschen Schulbücher verzichtet. Eine Erarbeitung der Beziehung auf experimenteller Grundlage konnte in keinem Werk gefunden werden. Da ihre Vorgabe durch den Lehrer methodisch unbefriedigend sein muß, schlägt FRANIK (23) vor, sie im Zusammenhang mit der elektrischen Arbeit nach der Behandlung der Nernstschen Gleichung einzuführen. Dem liegt der gleiche Ansatz wie in NUFFIELD O-LEVEL CHEMISTRY zugrunde; allerdings findet in seinen Überlegungen sehr bald ein Sprung von der Elektrochemie zu den Zustandsänderungen idealer Gase statt, der nicht befriedigend überbrückt werden kann. Die mathematischen Anforderungen sind erheblich größer.

2.7.3.2 Die Bedeutung der Änderung der freien Enthalpie für die Gleichgewichtslage

Ein chemischer Prozeß läuft nur solange freiwillig ab, wie die freie Enthalpie des Systems abnimmt. Diese Aussage kann zu Fehlschlüssen führen, wenn auf die Konzentrationsabhängigkeit der

freien Enthalpie nicht eingegangen und mit Standardwerten gearbeitet wird. So läßt sich für die Reaktion

$$PbJ_2 + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 + 2\ J^-$$

aus Standardwerten die Änderung der freien Enthalpie mit

$$\Delta_R G^0 = + 1{,}9\ \text{kJ/mol}$$

berechnen. Der positive Wert bedeutet nicht, daß beim Zusammengeben von Bleijodid mit einer sulfathaltigen Lösung keine Umsetzung stattfindet, sondern nur, daß das chemische Gleichgewicht auf der Seite der Ausgangsstoffe liegt. Eine Temperaturänderung führt, wie sich experimentell leicht zeigen läßt, zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage. Dieses Verhalten liegt in der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der freien Enthalpie

$$G = G^0 + RT \cdot \ln c \ ^*$$

begründet. R ist die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und c die Konzentration. Angewendet auf das oben beschriebene System erhält man für die freie Enthalpie der Ausgangsstoffe

$$G_{PbJ_2} + G_{SO_4^{2-}} = G^0_{PbJ_2} + G^0_{SO_4^{2-}} + RT \cdot \ln (c_{PbJ_2} \cdot c_{SO_4^{2-}})$$

---

*Vgl. (10). Gilt für hinreichend verdünnte Lösungen. In Lehrbüchern der physikalischen Chemie wird das Arbeiten mit dem Begriff des chemischen Potentials μ bevorzugt und man findet

$$\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln a\ ,$$

wobei a die Aktivität der jeweiligen stofflichen Komponente ist.

und der Produkte

$$G_{PbSO_4} + 2\,G_{J^-} + G^{o}_{PbSO_4} + 2\,G^{o}_{J^-} + RT \cdot \ln\,(c_{PbSO_4} \cdot c^{2}_{J^-})$$

Eine chemische Reaktion läuft solange ab, wie zwischen der freien Enthalpie der Edukte und der freien Enthalpie der Produkte ein Gefälle besteht. Die Richtung der Umsetzung ist durch das Streben nach Abbau dieses Gefälles vorgegeben. Im Gleichgewichtszustand wird

$$\sum G_{Prod.} - \sum G_{Ed.} =$$

$$\underbrace{G^{o}_{PbSO_4} + 2\,G^{o}_{J^-} - G^{o}_{PbJ_2} - G^{o}_{SO_4^{2-}}}_{\Delta_R G^{o}} + RT \cdot \ln \frac{c_{PbSO_4} \cdot c^{2}_{J^-}}{c_{PbJ_2} \cdot c_{SO_4^{2-}}} = 0$$

$$+ RT \cdot \ln \frac{c_{PbSO_4} \cdot c^{2}_{J^-}}{c_{PbJ_2} \cdot c_{SO_4^{2-}}} = 0$$

und man erhält

$$-\frac{\Delta_R G^{o}}{RT} = \ln \frac{c_{PbSO_4} \cdot c^{2}_{J^-}}{c_{PbJ_2} \cdot c_{SO_4^{2-}}} = \ln k_c$$

$$\Delta_R G^{o} = -RT \cdot \ln k_c$$

$\Delta_R G^{o}$ läßt nur eine Vorhersage über die Gleichgewichtslage des Systems zu. Bei einem negativen Vorzeichen liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte, bei einem positiven auf der Seite der Edukte. Eine Aussage darüber, ob und in welche Richtung ein chemischer Prozeß ablaufen wird, kann man aufgrund der Kenntnis von $\Delta_R G^{o}$ nur dann machen, wenn die Konzentrationsverhältnisse vor Beginn des Prozesses bekannt sind. Liegen anfangs nur die Edukte vor, so wird immer eine Reaktion eintreten.

Nach den Lehrplänen der Länder Baden-Württemberg (42, 43) und Bayern (44) wird in der Schule zunächst ohne Kenntnis des Begriffs der freien Enthalpie mit dem Massenwirkungsgesetz gearbeitet. Dafür spricht, daß das Arbeiten mit dem Gesetz grundlegende Einsichten in naturgesetzliche Vorgänge gestattet und seine Anwendung im Unterricht keine großen mathematischen Anforderungen stellt (50/111). Wenn in Berlin (45) und Nordrhein-Westfalen (46) das Massenwirkungsgesetz erst in der Klasse 13 im Zusammenhang mit der Änderung der freien Enthalpie von Systemen besprochen wird, muß gefragt werden, wie die Schüler zuvor in der 10. Klasse technische Prozesse wie das Haber-Bosch-Verfahren verstehen sollen.

Nach Einführung des Begriffs der freien Enthalpie im Unterricht kann im nachhinein der Zusammenhang zwischen der Änderung der freien Enthalpie eines Systems und der Lage des chemischen Gleichgewichts erarbeitet werden. In deutschen Schulbüchern wurde ein solches Vorgehen nicht gefunden. Die Aussage eines Werkes (8/153), daß ein chemischer Prozeß nur bei einem negativen Vorzeichen von ΔG spontan abläuft, kann, wie oben erläutert wurde, zu falschen Folgerungen führen. Ausgehend von der Nernstschen Gleichung wird in NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (59/166 ff) für den Gleichgewichtszustand die Beziehung

$$\Delta E^{\circ} = \frac{2{,}3\ R\ T}{n\ F} \cdot \lg k_c \qquad (I)$$

hergeleitet, wobei ΔE° das Normalpotential der Zelle und k_c die Gleichgewichtskonstante ist. Mit Hilfe der den Schülern aus

NUFFIELD O-LEVEL CHEMISTRY (54/421 ff) bekannten Beziehung

$$\Delta G^{O} = - n \cdot F \cdot \Delta E^{O}, \qquad \text{(II)}$$

die dort den Zusammenhang zwischen dem Normalpotential und der maximalen Arbeit, die ein System theoretisch leisten kann, beschreibt, kann der Bezug zwischen der Änderung der freien Enthalpie und der Gleichgewichtslage entwickelt werden:

$$\Delta G^{O} = - n \cdot F \cdot \Delta E^{O} = - n \cdot F \cdot \frac{2,3\ RT}{n\ F} \lg k_c$$

$$\Delta G^{O} = - 2,3\ RT \cdot \lg k_c \qquad \text{(III)}$$

Dieser Schritt wird jedoch nicht ausgeführt. Eine Erarbeitung von (III) wäre auch auf andere Weise möglich: Untersucht man bei konstanter Temperatur mehrere Systeme und trägt die ΔG^{O}-Werte (Literatur- oder über die Messung der Normalpotentiale ermittelte Werte) gegen die dazugehörigen $\lg k_c$-Werte auf, so erhält man eine lineare Funktion, die sich durch

$$\Delta G^{O} = - A \cdot \lg k_c$$

beschreiben läßt (57/160). Soll die Zusammensetzung von "A" von den Schülern erkannt werden, so geht man in gleicher Weise bei einer zweiten Temperatur vor und findet eine Gerade mit einer anderen Steigung. Beim Auftragen von ΔG^{O} gegen $T \cdot \ln k_c$ verbleibt als einheitliche Steigung die Gaskonstante R und die Beziehung

$$\Delta G^{O} = - RT \cdot \ln k_c$$

ist hergeleitet. Bei dieser Methode zeigt sich wieder der Vorteil

des Arbeitens mit dem natürlichen Logarithmus.

2.7.3.3 Der Entropiebegriff

Der Behandlung des Entropiebegriffs im Unterricht soll nach NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (57/162 ff) eine Diskussion des Unterschieds zwischen ΔG und ΔH vorausgehen. Man schlägt vor, ihn durch Zusammenfassen der den Schülern bekannten Beziehungen

$$\lg k_c = \text{const} - \frac{\Delta H^0}{2{,}3\ RT}$$

und

$$\Delta G^0 = -2{,}3\ RT \cdot \lg k_c$$

herauszuarbeiten und erhält

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \text{const}' \cdot T$$

"const'" wird durch ΔS^0 ersetzt und für S der Name Entropie eingeführt. Das Problem liegt nun in der Interpretation dieser Größe. Nach dem vorliegenden Konzept vergleichen die Schüler anhand ihres "Book of Data" (60) Standardwerte für die Entropien verschiedener Elemente und Verbindungen und erkennen, daß sie ein Maß für die Unordnung eines Systems darstellt. Im Anschluß daran wird die Bedeutung von Entropieänderungen für den Ablauf chemischer Prozesse besprochen. Demgegenüber geht NUFFIELD PHYSICAL SCIENCE (64/333 ff) von einer theoretischen Betrachtung

des stofflichen Strebens nach einem hohen Unordnungsgrad aus und führt anschließend ohne Ableitung die Gibbs-Helmholtz-Gleichung ein.

Das Fundament für die Behandlung des Entropiebegriffs will COPES (16/283 ff, 16/334 ff) bereits in der Grundschule (6. Schuljahr) legen. "A statistical view of matter" stellt eines der fünf "conceptual schemes" des Curriculums dar. Einfache Versuche zeigen das Verteilungsbestreben der Materie und die Irreversibilität der dabei ablaufenden Prozesse. Das Streben nach einem hohen Unordnungsgrad wird als Grundtendenz stofflichen Verhaltens erkannt. Zur Einführung des Entropiebegriffs in der Haupt- und Realschule läßt SCHLICHTING (67) die Schüler eine Reihe von irreversiblen Prozessen aus dem Alltagsleben zusammentragen. Statistische Überlegungen machen deutlich, daß alle diese Prozesse mit einer Abnahme des Ordnungszustands verbunden sind und die Entropie als Grad der Unordnung in einem System angesehen werden kann. Darüber hinaus bringt CAMPBELL (5/176) mit

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{\text{Unordnung im Zustand 2}}{\text{Unordnung im Zustand 1}}$$

eine mathematische Beschreibung des Begriffs Entropieänderung, wobei k die Boltzmannkonstante ist. Die Einsatzmöglichkeiten der Beziehung sind jedoch sehr beschränkt, da eine Definition des Begriffs "Unordnung" fehlt. Ihre Anwendung wird an einem Beispiel demonstriert: Ein geschlossenes System ist durch eine Trennwand halbiert; die eine Hälfte ist evakuiert, in der anderen befindet sich ein Mol eines Gases. Nach Entfernung der Wand verdoppelt sich das Volumen und die Unordnung, und es gilt $\Delta S = R \cdot \ln 2$. Ab-

schließend diskutiert Campbell den Ablauf chemischer Reaktionen unter verschiedenen energetischen und entropischen Voraussetzungen.

Gedanken über eine grundsätzliche Neudarstellung der Wärmelehre macht sich JOB (34, 35), wenn er Entropie als Wärme definiert. Dadurch wird der Entropiebegriff in den Vordergrund gerückt, verliert jedoch nach HOYER (28) nichts von seinem formalen Charakter. Wenn Job es als ein Vorurteil bezeichnet, daß Wärme eine Energieform ist, so bestreitet dies Hoyer und kommt zu folgendem Ergebnis: "Es [das Prädikat unglücklich] scheint mir viel eher - zumindest unter didaktischen Gesichtspunkten - auf die Ersetzung des Entropiebegriffs durch das Wort "Wärme*" zuzutreffen, nachdem seit mehr als 100 Jahren klar ist, daß es sich hier um zwei wohl voneinander unterschiedene Begriffe handelt, für die es klare Meßvorschriften gibt und die jedenfalls durch Umbenennung kaum verständlicher werden dürften. ...sicher ist Jobs Fassung der phänomenologischen Thermodynamik logisch nicht befriedigender und auch nicht [wie Job sie bezeichnet] mathematisch straffer, begrifflich einfacher und mit laienhafter Anschauung (eher) verträglich als die gewöhnliche Thermodynamik. Sie ist, wenn sie konsequent durchgeführt wird, der üblichen Theorie durchaus äquivalent, indem sie lediglich die beiden Hauptsätze in umgekehrter Reihenfolge auftreten läßt" (28/7). Diesen Argumenten ist hinzuzufügen, daß Jobs Neudarstellung der Wärmelehre ein völlig neues Begriffssystem zufolge hat, auf das alle bisherigen Lehrbücher und Tabellenwerke umgestellt werden müßten.

2.7.3.4 Enthalpie- und Entropieänderung als konkurrierende Faktoren bei der Gleichgewichtseinstellung

FREISE (24) spricht in seinen 'Beiträgen zur elementaren Herleitung thermodynamischer Gleichgewichte' von zwei konkurrierenden Gleichgewichten, die den Zustand eines Systems bedingen. Er unterscheidet zwischen einem energetischen und statistischen (= entropischen) Gleichgewicht, die sich in der Regel überlagern. So verteilt sich ein Gas (Streben nach statistischem Gleichgewicht) im Schwerefeld der Erde nicht gleichmäßig über einen Raum; sein Druck bzw. seine Konzentration nimmt vielmehr (Streben nach energetischem Gleichgewicht) mit der Höhe ab. Dieses Verhalten wird durch die barometrische Höhenformel

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{M g h}{R T}} \qquad \text{bzw.} \qquad c = c_0 \cdot e^{-\frac{M g h}{R T}}$$

beschrieben. Hierbei sind p und p_0 sowie c und c_0 die Drucke bzw. Konzentrationen an den Stellen h bzw. h = 0, M die molare Masse, g die Erdbeschleunigung, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Für den Fall $T \to \infty$ wird $c = c_0$, und es liegt ein rein statistisches Gleichgewicht vor. Geht die Temperatur gegen Null, so wird der Zustand des Systems durch ein Minimum an potentieller Energie (energetisches Gleichgewicht) bestimmt.

Diese Überlegungen können auf beliebige chemische Prozesse übertragen werden. Zum einen streben stoffliche Systeme nach einem Minimum an innerer Energie bzw. Enthalpie (energetisches

Gleichgewicht), zum anderen nach einem Maximum an Unordnung (statistisches Gleichgewicht). Auch hier handelt es sich um gegenläufige Tendenzen, aus deren Konkurrenz die Gleichgewichtslage hervorgeht. Sie läßt sich durch eine der barometrischen Höhenformel vergleichbaren Beziehung beschreiben:

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\frac{M \cdot g \cdot h}{RT}}$$

c/c_0 = temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante

$M \cdot g \cdot h$ = Energiedifferenz zwischen Ausgangszustand ($h = 0$) und Endzustand h

$$k_C = A \cdot e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}}$$

k_C = temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante

ΔH^0 = Enthalpiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand

Für die weiteren Überlegungen ist es nützlich, die Zusammensetzung von "A" anzugeben und

$$k_C = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}}$$

zu schreiben. Zwei Grenzfälle verdienen besondere Beachtung:

$$T \to \infty \quad \Rightarrow \quad k_C \to e^{\frac{\Delta S^0}{R}}$$

$$T \to 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} k_C \to \infty & \text{(für exotherme Reaktionen)} \\ k_C \to 0 & \text{(für endotherme Reaktionen)} \end{cases}$$

Bei hohen Temperaturen ist das Streben nach einem statistischen Gleichgewicht der entscheidende Faktor, und die Entropieänderung bestimmt den Reaktionsverlauf. Bei niedrigen Temperaturen ist die

Gleichgewichtslage energetisch bestimmt; das Gleichgewicht liegt, abhängig vom Vorzeichen der Enthalpieänderung, weitgehend auf der Seite der Produkte oder Edukte.

2.8 Zusammenfassung

Der vorhergehenden Untersuchung wurde ein Gedankengang zugrundegelegt, der ausgehend vom Wechselwirkungskonzept zu dem Zusammenhang zwischen der Änderung der freien Enthalpie eines Systems und seiner Gleichgewichtslage führte. Ein dieser Abfolge entsprechendes durchgängiges Unterrichtskonzept konnte in der deutschsprachigen Schulliteratur nicht, in der angelsächsischen mit dem Nuffield-Projekt in Teilbereichen gefunden werden.

In deutschen Schulbüchern werden Gleichgewichtsbegriff und chemische Energetik ohne Bezugnahme aufeinander abgehandelt. Das Massenwirkungsgesetz gestattet grundlegende Einsichten in das stoffliche Verhalten und kann von den Voraussetzungen her etwa vom 10 Schuljahr an im Unterricht behandelt werden (50, vgl. 42, 43, 44). Seine wissenschaftlich exakte Herleitung über die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials bzw. der freien Enthalpie stellt hingegen höhere Anforderungen an die Schüler, die nach den Lehrplänen der Bundesländer, wenn überhaupt, erst in der Klasse 13 zu erfüllen sind (vgl. 42 - 46). Auf einen Ausweg weist NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (56 - 59): Das Massenwirkungs-

gesetz wird zunächst unter Verzicht auf eine vollständige Ableitung formuliert und der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtslage und der Änderung der freien Enthalpie eines Systems im nachhinein erarbeitet.

3. BEGRÜNDUNG UND DARSTELLUNG EINER KONZEPTION ZUR BEHANDLUNG DER CHEMISCHEN ENERGETIK

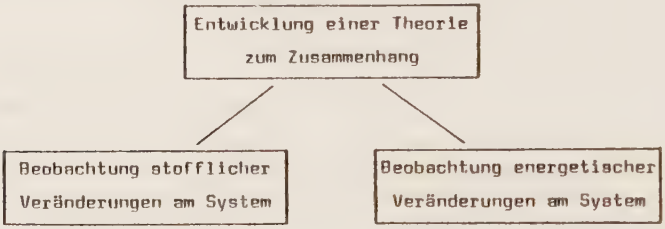
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Erarbeitung von Gesetzmäßigkeiten, die das Verhalten stofflicher Systeme unter verschiedenen Bedingungen erklären, als zentrale Aufgabe des Chemieunterrichts beschrieben. Im zweiten Teil wurde in der Literatur nach Ansatzpunkten zur Lösung der dabei auftretenden Fragen gesucht. Mit dem dritten Teil soll als Konsequenz aus dem vorhergehenden ein Unterrichtsgang vorgeschlagen werden, der zu einer Klärung der energetischen und entropischen Bedingtheit chemischer Reaktionen führt.

3.1 Begründung der Konzeption

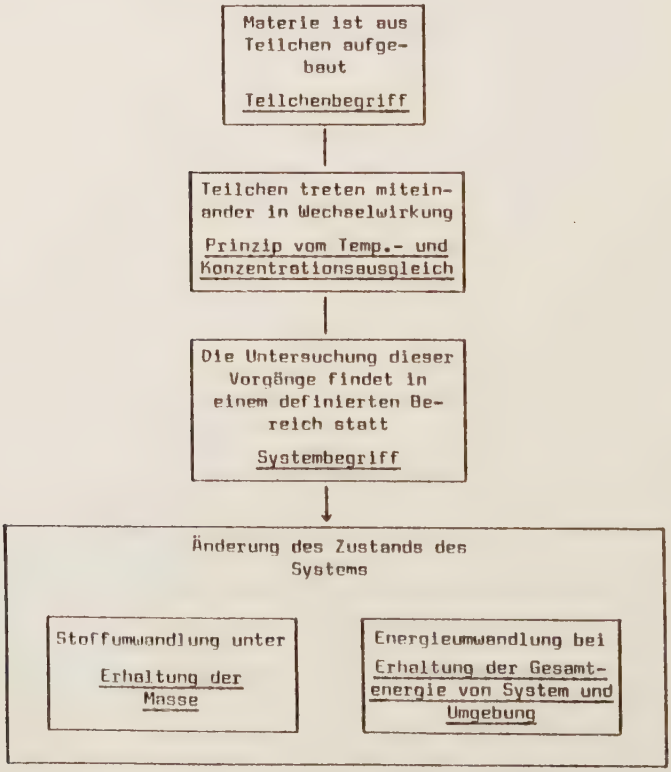
3.1.1 Ausgangssituation

Bei der Suche nach einer Antwort auf die Frage nach den Ursachen chemischer Reaktionen muß von der Beobachtung äußerer Phänomene ausgegangen werden. Beobachtet werden können stoffliche und energetische Veränderungen an Systemen; was sich im molekularen Bereich abspielt bleibt der unmittelbaren Einsicht verbor-

gen. Drei Arbeitsfelder rücken in den Mittelpunkt:



Erst die quantitative Beschreibung dieses Zusammenhangs führt zum Verständnis chemischer Prozesse. Dabei sind folgende Prinzipien und Begriffe zu berücksichtigen:



Die wechselseitige Umwandlung von Masse und Energie spielt bei chemischen Reaktionen unter Laborbedingungen keine Rolle. Der Gültigkeitsbereich der Erhaltungssätze ist entsprechend einzugrenzen.

Auf der Grundlage dieser Prinzipien und Begriffe wird eine weitere Erkenntnisgewinnung erst möglich. Untersucht man im folgenden unter definierten Bedingungen Zustandsänderungen von Systemen, so treten untergeordnete Prinzipien und Gesetzmäßigkeiten auf, die speziell chemische Prozesse betreffen.

Prinzipien	Aktivitäten
Jede Stoffumwandlung ist mit einer Energieumwandlung verbunden. Stoffe streben nach einem hohen Unordnungsgrad.	Beobachtung von Stoff- und Energieumwandlungen, Ordnen und Klassifizieren.
Unter gleichen Bedingungen bedeutet ein bestimmter Stoffumsatz stets den gleichen Energieumsatz.	Bestimmung von Reaktionswärmen.
Die umgesetzte Energie ist unabhängig vom Reaktionsweg (Hess'scher Satz).	Arbeiten mit Kreisprozessen, indirekte Ermittlung von Enthalpieänderungen.
Jede Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion. Jedes Gleichgewicht kann von zwei Seiten erreicht werden.	Untersuchung von Gleichgewichtszuständen, experimentelle Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten.
Die Arbeit, die eine chemische Reaktion theoretisch maximal leisten kann, entspricht nicht der umgesetzten Gesamtenergie.	Vergleich der Ergebnisse von kalorimetrischen und Potentialmessungen.
Die Gleichgewichtslage hängt von der Änderung der freien Enthalpie eines Systems ab.	Experimentelle Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten, Berechnung der Gleichgewichtslage stofflicher Systeme.

Der letzte und wichtigste Punkt findet in der Schulliteratur kaum Berücksichtigung. Auf der Behandlung dieses Sachverhalts wird daher das Schwergewicht der kommenden Ausführungen liegen.

3.1.2 Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtszuständen als zentraler Punkt der Konzeption

Wie in Abschnitt 2.7.3.2 gezeigt wurde, kann die Frage nach der Möglichkeit chemischer Reaktionen nur im Zusammenahng mit dem Gleichgewichtsbegriff gesehen werden. Die Antwort ist dann sehr einfach:

> Eine stoffliche Umsetzung läuft solange freiwillig ab, wie sich das System nicht im Zustand des chemischen Gleichgewichts befindet. Die Richtung des Prozesses ist durch das Zulaufen auf den Gleichgewichtszustand bestimmt.

Dies führt über zu einer zweiten Frage, der nun eine zentrale Stellung zukommt:

> Wovon hängt die Gleichgewichtslage eines Systems ab?

3.1.2.1 Grundlagen

Die durch die Gleichgewichtskonstante k_c beschriebene Gleichgewichtslage eines stofflichen Systems ist durch die Differenz ΔG^o der freien Enthalpie zweier möglicher Grenzzustände (nur Edukte bzw. nur Produkte) festgelegt:

$$k_c = e^{-\frac{\Delta G^o}{RT}}$$

ΔG^o setzt sich nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \cdot \Delta S^o$$

aus den Enthalpie- und Entropiedifferenzen zusammen, so daß sich für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage

$$k_c = e^{\frac{\Delta S^o}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^o}{RT}}$$

bzw.

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT}$$

ergibt. Da die Enthalpie- und Entropieänderung eines Systems weitgehend temperaturunabhängig ist, wird $\Delta S^o/R$ zu einer systembedingten Konstanten:

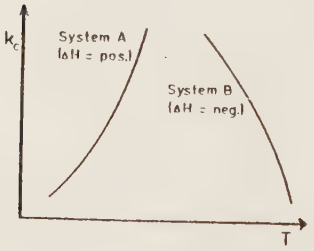
$$\ln k_c = A - \frac{\Delta H^o}{RT}$$

Die Beziehungen sind für alle Prozesse gültig, in deren Verlauf sich Gleichgewichtszustände einstellen. So kann für k_c auch der

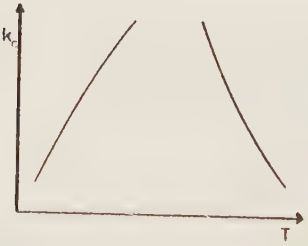
der Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit oder das Löslichkeitsprodukt stehen. ΔH^{O} ist dann die Verdampfungs- bzw. letzte Lösungswärme.

Gleichgewichtskonstante und Temperatur können in unterschiedlicher Weise gegeneinander aufgetragen werden. Aufgrund der bebeschriebenen Funktion ergeben sich folgende Graphen:

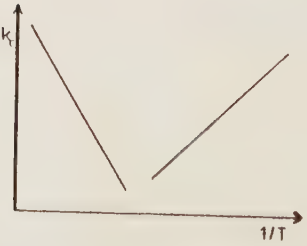
(I)



(II)

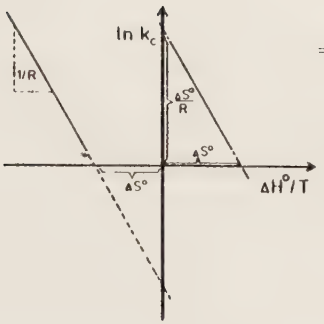


(III)



$\Rightarrow \ln k = A - B \cdot \frac{1}{T}$

(IV)



$\Rightarrow \ln k_c = A - B' \cdot \frac{\Delta H^\circ}{T}$

$(B' = 1/R)$

$\ln k_c = A - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$

Bezeichnet man die Abszissenabschnitte mit ΔS°:

$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$

Die graphischen Darstellungen (I) und (II) kommen für eine Auswertung nicht in Frage. Abbildung (III) führt zu einem mathematischen Ausdruck, der noch zwei systembedingte, nicht näher beschriebene Konstanten enthält. Anhand der Darstellung (IV) wird schließlich die energetische und entropische Bedingtheit der Gleichgewichtslage sichtbar, und die Gleichgewichtskonstanten können aus thermodynamischen Daten berechnet werden.

3.1.2.2 Beschreibung des Vorgehens

Am einfachsten gestaltet sich die Untersuchung von Verdampfungsgleichgewichten. Es wird die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks p verschiedener reiner Flüssigkeiten experimentell ermittelt und p gegen die Temperatur T aufgetragen. Anschließend sucht man nach einem Auftragungsmodus, der zu einer linearen Funktion führt und trägt zu diesem Zweck ln p gegen 1/T auf. Das

Ergebnis sind Geraden, die sich durch

$$\ln p = A - B \cdot \frac{1}{T} \qquad (I)$$

beschreiben lassen und deren Steigungen B im folgenden mit den unterschiedlichen Verdampfungswärmen $\Delta_V H$ der Flüssigkeiten in Zusammenhang gebracht werden. Trägt man zur Überprüfung dieses vermuteten Zusammenhangs ln p gegen $\Delta_V H/T$ auf, so resultieren für die verschiedenen Systeme parallel verlaufende Geraden, deren Steigung eine universelle Stoffkonstante (1/R) ist. Damit ist zwischen dem Dampfdruck und der Temperatur der Bezug

$$\ln p = A - \frac{\Delta_V H}{RT} \qquad (II)$$

hergeleitet.

LÄßt sich der Gültigkeitsbereich der oben erarbeiteten Beziehung ausdehnen? Dem Verdampfungsprozeß und der Verteilung der Gasteilchen im Raum entspricht der Lösungsvorgang und die Verteilung der gelösten Teilchen in der Lösung. Dabei steht der Dampfdruck dem Löslichkeitsprodukt k_L und die Verdampfungswärme der letzten Lösungswärme gegenüber. Schwierigkeiten bereiten die für ein System unterschiedlichen Lösungswärmen; die Unterschiede fallen jedoch fort, wenn man sich auf die Diskussion des Verhaltens schwerlöslicher Substanzen beschränkt. Man geht in gleicher Weise wie bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Verdampfungsgleichgewichten vor und gelangt mit

$$\ln k_L = A - \frac{\Delta_L H}{RT} \qquad (III)$$

zu einer analogen Beziehung.

Die Betrachtungen werden auf komplexere Vorgänge - Reaktionen in und mit Lösungen - ausgeweitet. Lassen sich die für Verdampfungs- und Lösungsprozesse entwickelten Beziehungen auf solche Vorgänge anwenden? Es wird die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten untersucht und die Beziehung

$$\ln k_c = A - \frac{\Delta_R H}{RT} \qquad \text{(IV)}$$

wie oben beschrieben erarbeitet.

Gemäß Abbildung (IV) auf Seite 47 erhält man für verschiedene Systeme parallele Geraden, die sich nur noch in ihren Achsenabschnitten unterscheiden. Bezeichnet man die Abschnitte auf der Abszisse mit ΔS, so lautet die Funktion, die diese Geraden beschreibt

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT}$$

bzw.

$$k_c = e^{\frac{\Delta S^o}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^o}{RT}} . \qquad \text{(V)}$$

Die Beziehung kann nur gelten, wenn die thermodynamischen Daten unter gleichen Voraussetzungen zustandekommen. Dieser Bezug auf gleiche Standardbedingungen wird durch das Zeichen "o" gekennzeichnet. Die Entropieänderung ΔS wird im Zusammenhang mit der Änderung des Ordnungsgrads des jeweiligen Systems interpretiert. Mit (V) wird die Gleichgewichtslage stofflicher Systeme berechenbar und damit eine Antwort auf die Frage nach der Möglichkeit

chemischer Reaktionen gegeben.

Die Einführung des Begriffs der freien Enthalpie bedeutet eine Vereinfachung dieses Zusammenhangs. Faßt man den Ausdruck (V) zusammen, so erhält man

$$k_C = e^{-\frac{T\Delta S^0 + \Delta H^0}{RT}} .$$

Man stellt fest, daß $T \cdot \Delta S^0$ die Dimension einer Energie hat und sich $(- T \cdot \Delta S^0 + \Delta H^0)$ damit zu einer neuen, für das jeweilige System charakteristischen Größe zusammenfassen läßt:

$$- T \cdot \Delta S^0 + \Delta H^0 = \Delta G^0 \qquad \text{(VI)}$$

ΔG^0 ist die Änderung der freien Enthalpie des Systems. Daß es sinnvoll ist, diese Größe so festzulegen, daß ihr in (VI) dasgleiche Vorzeichen wie ΔH^0 zukommt, ist leicht einzusehen.

Wird die Elektrochemie in die Überlegungen einbezogen, so bietet sich ein anderer Weg an. Man bestimmt die Änderung der freien Enthalpie als Arbeit

$$\Delta G^0 = - n \cdot F \cdot \Delta E^0, \qquad \text{(VII)}$$

die eine elektrochemische Zelle theoretisch maximal leisten kann. Wendet man die Nernstsche Gleichung

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \pi_i c_i^{\nu_i} \quad * \qquad \text{(VIII)}$$

---

* π_i = Produktoperator, i = Index für den Reaktionsteilnehmer, ν_i = vorzeichenbehafteter stöchiometrischer Koeffizent des jeweiligen Reaktionsteilnehmers in der Bruttoreaktionsgleichung, c_i = Konzentration des jeweiligen Reaktionsteilnehmers

im Gleichgewichtszustand an, so wird

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = k_c$$

$$\Delta E = 0$$

und man erhält

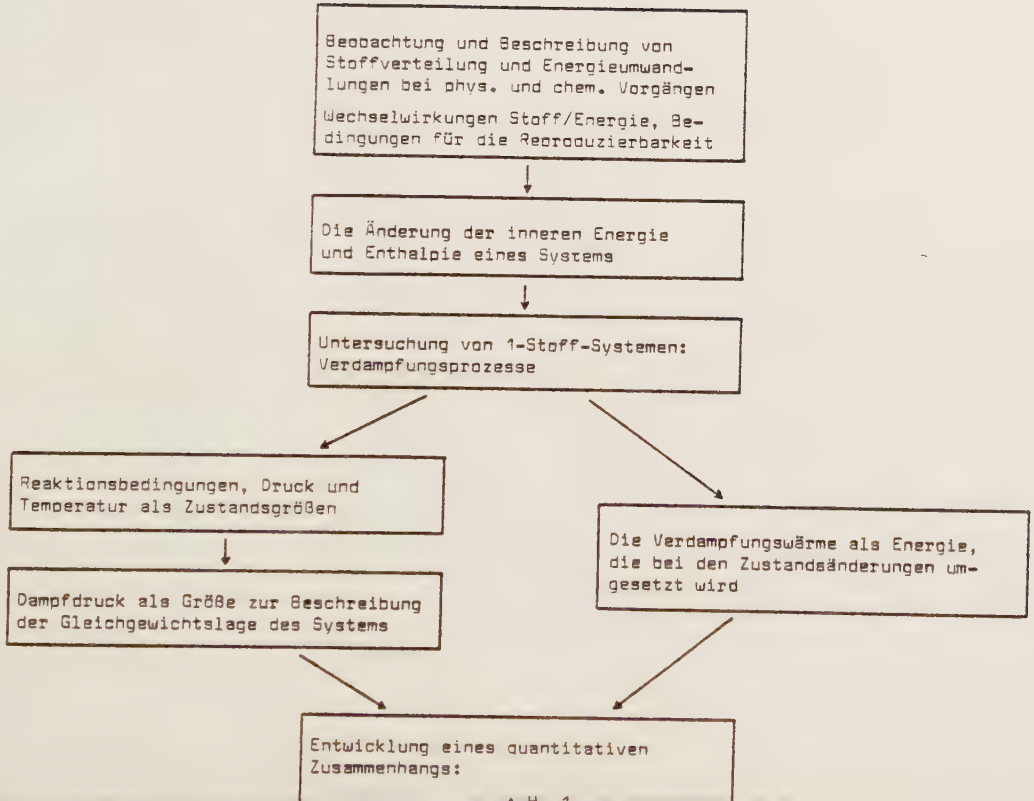
$$\Delta E^0 = \frac{RT}{nF} \ln k_c \qquad \text{(IX)}$$

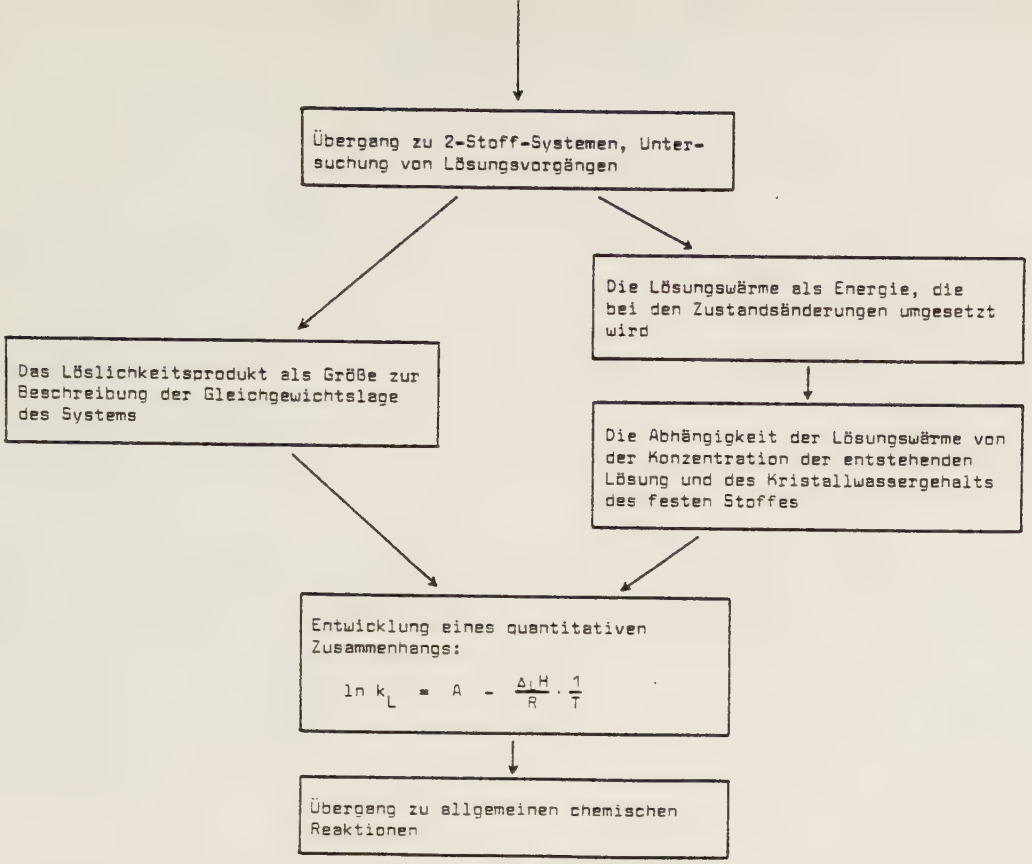
bzw.

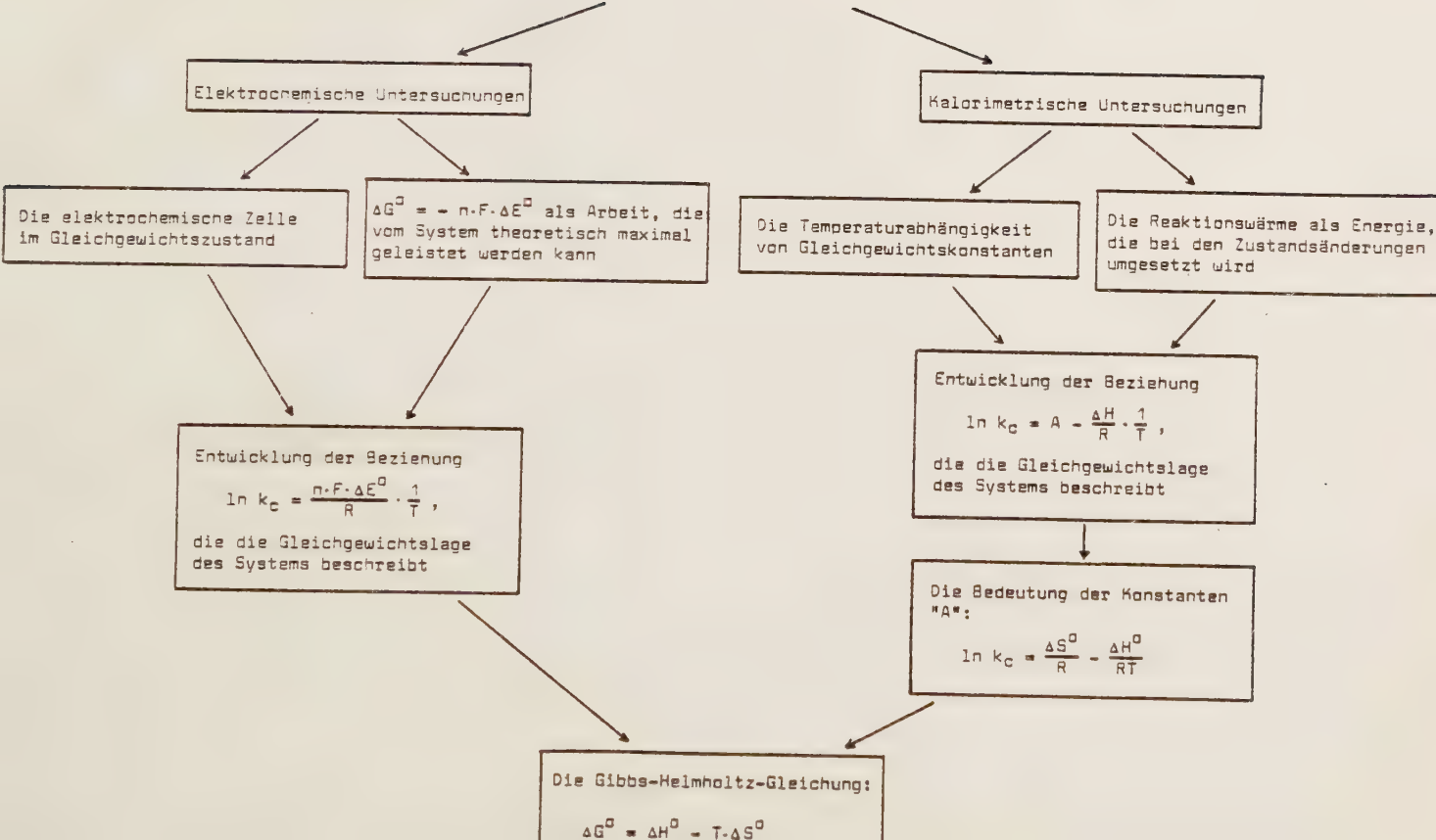
$$\Delta G^0 = - RT \ln k_c \; . \qquad \text{(X)}$$

Durch Zusammenführen mit (V) gelangt man schließlich zur Gibbs-Helmholtz-Gleichung (VI). Bei nicht hinreichend verdünnten Lösungen sind die Konzentrationen durch die Aktivitäten zu ersetzen.

Das Faltblatt auf der folgenden Seite gibt einen Überblick über die in diesem Abschnitt erläuterte Entwicklung der Zusammenhänge. Im Anschluß daran wird auf die Einzelheiten der Durchführung eingegangen.


Beobachtung und Beschreibung von Stoffverteilung und Energieumwandlungen bei phys. und chem. Vorgängen
Wechselwirkungen Stoff/Energie, Bedingungen für die Reproduzierbarkeit
Die Änderung der inneren Energie und Enthalpie eines Systems
Untersuchung von 1-Stoff-Systemen: Verdampfungsprozesse
Reaktionsbedingungen, Druck und Temperatur als Zustandsgrößen
Dampfdruck als Größe zur Beschreibung der Gleichgewichtslage des Systems
Die Verdampfungswärme als Energie, die bei den Zustandsänderungen umgesetzt wird
Entwicklung eines quantitativen Zusammenhangs:


Übergang zu 2-Stoff-Systemen, Untersuchung von Lösungsvorgängen
Das Löslichkeitsprodukt als Größe zur Beschreibung der Gleichgewichtslage des Systems
Die Lösungswärme als Energie, die bei den Zustandsänderungen umgesetzt wird
Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Konzentration der entstehenden Lösung und des Kristallwassergehalts des festen Stoffes
Entwicklung eines quantitativen Zusammenhangs:
$\ln k_L = A - \frac{\Delta_L H}{R} \cdot \frac{1}{T}$
Übergang zu allgemeinen chemischen Reaktionen


Elektrochemische Untersuchungen
Kalorimetrische Untersuchungen
Die elektrochemische Zelle im Gleichgewichtszustand
$\Delta G^{\circ} = - n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}$ als Arbeit, die vom System theoretisch maximal geleistet werden kann
Die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten
Die Reaktionswärme als Energie, die bei den Zustandsänderungen umgesetzt wird
Entwicklung der Beziehung
$\ln k_c = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T}$,
die die Gleichgewichtslage des Systems beschreibt
Entwicklung der Beziehung
$\ln k_c = A - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}$,
die die Gleichgewichtslage des Systems beschreibt
Die Bedeutung der Konstanten "A":
$\ln k_c = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$
Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung:
$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}$

3.2 Inhaltliche Darstellung der Konzeption

3.2.1 Das Verhalten von Stoffen unter Raumbedingungen

Bevor mit Stoffen manipuliert wird (Ändern von äußeren Bedingungen, Zusammengeben verschiedener Stoffe), ist ihr Verhalten unter Raumbedingungen zu untersuchen. In dem vorliegenden Abschnitt geht es um das qualitative Erkennen und Beschreiben einfacher Zusammenhänge.

3.2.1.1 Ziele

Es soll erkannt werden, daß

- Stoffe in drei Zustandsformen (Aggregatzuständen) existieren können,
- sie das Bestreben haben, sich über den zur Verfügung stehenden Raum auszubreiten,
- sie, um dem Ausbreitungsbestreben genügen zu können, ihren Zustand ändern,
- die drei Aggregatzustände verschiedene Energiezustände eines Stoffes darstellen.

3.2.1.2 Gedankengang

Beobachtung	Auswertung
Stoffe treten in drei Aggregatzuständen auf. In ihnen liegt eine unterschiedliche Ordnung vor.	→ Charakterisierung der Aggregatzustände durch Ordnungszustände, aufgrund derer sich eine unterschiedliche Ausbreitungsmöglichkeit der Stoffe ergibt
Verdunstungs- und Sublimationsprozesse	→ Um ihrem Ausbreitungsbestreben genügen zu können, ändern Stoffe spontan ihren Zustand
Abkühlung eines Gases bei der Expansion	
Abkühlung der Umgebung beim Verdunsten von Flüssigkeiten	
Abkühlung der Umgebung beim Schmelzen von Eis	→ Den drei Aggregatzuständen entsprechen verschiedene Energiezustände

3.2.1.3 Durchführung

3.2.1.3.1 Aggregatzustand und Ordnungsgrad

Geräte und Chemikalien:

Erlenmeyerkolben mit verschiedenen Stoffen
und passenden Stopfen, ein Blatt weißes Papier

Ausgangspunkt einer jeden Erkenntnis ist die Beobachtung stofflicher Verhaltensweisen. Stoffe treten in drei Erscheinungsformen auf, die man ihre Aggregatzustände nennt:

Feststoff
(fester Zustand)

Flüssigkeit
(flüssiger Zustand)

Gas (Bromdampf)
(gasförmiger Zustand)

Soll ein sichtbares Gas gezeigt werden, so gibt man im Abzug einige Tropfen Brom in einen Kolben, verschließt diesen dicht und führt ihn vor, indem man ein Blatt weißes Papier dahinter hält.

Man stellt fest, daß sich die Stoffe in Abhängigkeit von ihrem Aggregatzustand in unterschiedlicher Weise in dem sie umgebenden Gefäß ausbreiten. Eine Besprechung des stofflichen Verhaltens in der Umwelt kann diese Erkenntnis vertiefen. Die Ordnung im Be-

obachtungsbereich nimmt von den Feststoffen zu den Gasen hin ab.

3.2.1.3.2 Zustandsänderungen als Folge des Verteilungsbestrebens der Materie

Die Expansion von Gasen und die Verdunstung und Sublimation von Flüssigkeiten bzw. Feststoffen als spontan ablaufende Prozesse werden besprochen und mit dem Verteilungsbestreben der Materie erklärt. Sublimation und Verdunstung können als einfache chemische Reaktionen verstanden werden. Es folgen einige einfache Versuche, die bei Bedarf durchgeführt werden können.

Versuch 3.2.1/1: Expanison eines Gases

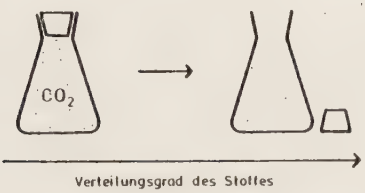
Geräte und Chemikalien:

verschlossener, mit Kohlendioxid oder Stickstoff gefüllter Erlenmeyerkolben; Holzspan und Bunsenbrenner

für Schülerversuche entsprechend vorbereitete Reagenzgläser

Man öffnet das mit dem nicht brennbaren Gas gefüllte Gefäß und hält einen glimmenden Span hinein. Die Glut erlischt. Das Gefäß bleibt offen, und der Versuch wird nach einiger Zeit wiederholt. Es zeigt sich, daß das Gas selbstständig aus dem

Gefäß in die Atmosphäre gewandert ist:



Der Einsatz von Kohlendioxid ist vorzuziehen, da das Gas schwerer als Luft ist und so nicht aufgrund physikalischer Gesetzmäßigkeiten von ihr verdrängt werden dürfte. Es dauert dann allerdings länger als bei Stickstoff, bis das Gas entwichen ist.

Versuch 3.2.1/2: Die Verdunstung von Wasser

Die Verdunstung von Wasser ist ein bekanntes Phänomen. Im Versuch wird der entstehende Wasserdampf durch einen geeigneten Indikator (wasserfreies Kobaltchlorid) nachgewiesen.

Geräte und Chemikalien:

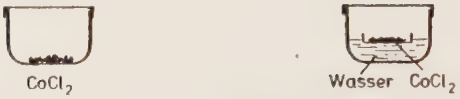
zwei Glasschalen mit Deckel oder kleine Bechergläser mit Stopfen

eine kleine Kunststoffschale (z.B. Schraubdeckel einer Flasche)

Wasser

wasserfreies Kobaltchlorid

Versuchsaufbau:



Die Farbänderung von Kobaltchlorid beim Zusammenkommen mit Wasser kann, wenn nötig, in einem Vorversuch gezeigt werden. In der rechten Anordnung färbt sich das Kobaltchlorid langsam rosa (nach 10 Minuten deutlicher Unterschied gegenüber der linken Anordnung); es muß also mit dem Wasser in Kontakt gekommen sein. Wasserteilchen sind in den Gasraum gewandert:

Da keine Abnahme des Flüssigkeitsvolumens erkennbar ist, folgt, daß nur eine bestimmte, im vorliegenden Fall sehr geringe Menge Wasser verdampft.

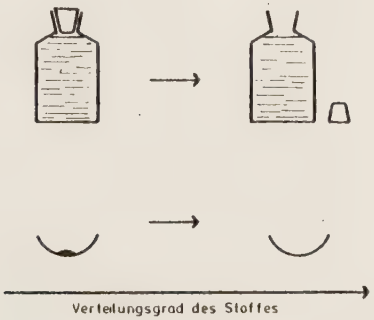
Versuch 3.2.1/3: Die Verdunstung organischer Flüssigkeiten

Im folgenden Versuch werden die bei der Verdunstung entstehenden Gase durch ihren Geruch erkannt.

Geräte und Chemikalien:

Vorratsflaschen mit Alkohol, Aceton und Äther; ein Uhrglas

Man öffnet die Flaschen und kann die Flüssigkeiten riechen. Es müssen also Teilchen aus der Flüssigkeit in den Gasraum wandern und sich dort verteilen:



Gibt man anschließend einen Tropfen Alkohol auf ein Uhrglas, so ist er innerhalb weniger Minuten bei einer Temperatur, die weit unterhalb seiner Siedetemperatur liegt, verdampft.

Versuch 3.2.1/4: Die Verdunstung von Brom

Der folgende Versuch ist als Schülerversuch ungeeignet, kann aber gegebenenfalls in der Projektion durchgeführt werden. Die in die Gasphase übergehenden Teilchen werden an ihrer Farbe erkannt.

Geräte und Chemikalien:

verschließbares Glasgefäß

Tropfpipette

Brom

gegebenenfalls:

Overheadprojektor mit Projektionsaufsatz für Reagenzgläser

Reagenzglas mit Stopfen

Ein Tropfen Brom wird mit einer Pipette auf den Boden des Glasgefäßes gegeben und dieses rasch verschlossen. Man sieht, daß aus der Flüssigkeit spontan Teilchen in den Gasraum wandern und sich dort verteilen:

Der Vorgang ist nach einiger Zeit beendet. Etwas Brom bleibt flüssig.

Versuch 3.2.1/5: Die Sublimation von Jod

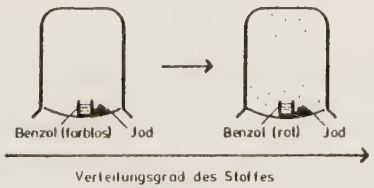
Die sublimierenden Teilchen werden am Geruch, ihrer Farbe bzw. ihrer Farbe mit unpolaren Lösungsmitteln erkannt.

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (1000 ml)
Uhrglas, Ø = 10 cm
kleine Glasschale
Reagenzglas mit Stopfen, ein Blatt weißes Papier
Jod
Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff

Man gibt zunächst etwas Jod in ein Reagenzglas, verschließt es mit einem Stopfen und hält ein Blatt weißes Papier dahinter. Ein violettes Gas wird sichtbar. Nach dem Öffnen des Reagenzglases läßt sich das Jod riechen. Jodteilchen sind vom Feststoff aus in den Gasraum gewandert und haben sich dort verteilt.

In einem zweiten Versuch wird auf ein Uhrgals ein Schälchen mit Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gestellt, daneben etwas festes Jod gegeben und über das Uhrglas ein Becherglas gestülpt, so daß ein geschlossener Raum entsteht. Nach zwei bis fünf Minuten hat sich das Benzol deutlich rot gefärbt:



Jodteilchen sind durch den Gasraum in die Flüssigkeit gewandert. Ihre Verbreitung erstreckt sich über das gesamte System.

Zusammenfassung

Feststoffe und Flüssigkeiten sind aufgrund ihres Zustands nicht oder nur im geringen Ausmaß in der Lage, sich über den ihnen zur Verfügung stehenden Raum auszubreiten. Es finden jedoch spontane Zustandsänderungen statt, in deren Verlauf ein Teil der Substanz in den Gaszustand übergeht und sich dann über den gesamten Raum verteilt. In geschlossenen Räumen läuft dieser Prozeß nur bis zu einer bestimmten Gaskonzentration ab, so daß die feste oder flüssige Phase nicht verschwindet.

3.2.1.3.3 Zustandsänderung und Temperaturänderung

Die tägliche Erfahrung zeigt, daß man durch Zuführen von Wärme stoffliche Zustandsänderungen bewirken kann. Wirken sich umgekehrt spontane Zustandsänderungen auf die Temperatur im Beobachtungsbereich aus?

Versuch 3.2.1/6: Temperaturänderungen bei der Expansion von Gasen

Beim Komprimieren eines Gases (Aufpumpen eines Fahrradreifens) wird eine Erwärmung festgestellt. Wie sieht die Lage beim umgekehrten Vorgang, der spontan ablaufenden Expansion aus?

Geräte und Chemikalien:

Gasflasche mit Sauerstoff oder Stickstoff

ein Stück Gummischlauch

Thermometer, wenn vorhanden mit 1/10-grad Einteilung

Man hält die Kuppe des Thermometers in die Schlauchöffnung und läßt einen kräftigen Gasstrom darüber gleiten. Dabei entspannt sich das Gas von etwa 200 auf 1 Atmosphäre, und am Thermometer ist ein Absinken der Temperatur um mehrere Grad Celsius abzulesen.

Versuch 3.2.1/7: Temperaturänderungen bei der Verdunstung von Flüssigkeiten

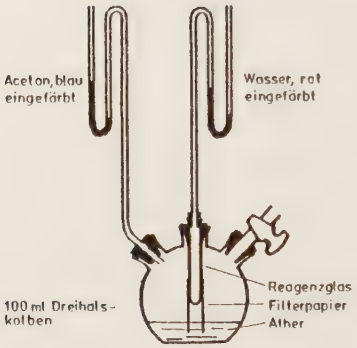
Geräte und Chemikalien:

verschiedene leicht siedende Flüssigkeiten (Aceton, Äther, Alkohol)

Thermometer, wenn vorhanden mit 1/10-grad Einteilung

Versuchsaufbau nach Abbildung

Läßt man einen Tropfen Alkohol auf dem Handrücken verdunsten, so ist eine deutliche Abkühlung spürbar. Der folgende Versuchsaufbau ist zur Demonstration der Vorgänge geeignet.



In die Apparatur wird Äther eingefüllt und der Hahn geschlossen. An der rechten Flüssigkeitssäule (Gasthermometer) läßt sich das Absinken der Temperatur verfolgen, an der linken das Ausmaß der Verdunstung erkennen. Öffnet man den Hahn und schließt ihn wieder, so setzt der Verdunstungsprozeß von neuem ein.

Versuch 3.2.1/8: Temperaturänderungen bei Schmelzprozessen

Gibt man ein Eisstück in ein Becherglas mit Wasser, so schmilzt das Eis und die Umgebung (Wasser) kühlt sich ab. Der Prozeß darf nicht als chemische Reaktion von Eis mit Wasser verstanden werden. Der folgende Demonstrationsversuch geht dieser Schwierigkeit aus dem Wege.

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (600 ml)

Erlenmeyerkolben (250 ml)

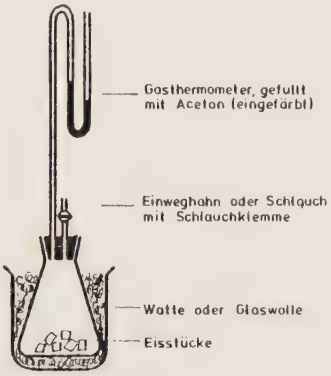
Gasthermometer nach Abbildung

Einweghahn oder Glasrohr mit einem Stück Schlauch und Schlauchklemme

doppelt durchbohrter Gummistopfen, passend zum Erlenmeyerkolben

Glaswolle oder Watte, Eisstücke

Versuchsaufbau:



In den Kolben werden einige Eisstücke gegeben und der Aufsatz mit dem Gasthermometer bei geöffnetem Hahn eingesetzt. Der Hahn wird geschlossen und ein Absinken der Temperatur festgestellt. Sobald das Eis geschmolzen ist, steigt die Temperatur durch Wärmezufuhr von außen langsam wieder an.

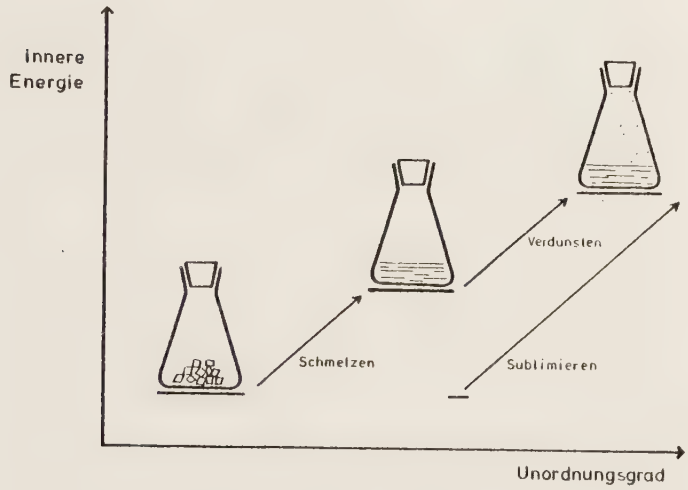
Zusammenfassung

Spontane Zustandsänderungen sind mit Temperaturänderungen im Beobachtungsbereich verbunden. In den vorangegangenen Versuchen wurde für die ablaufenden Prozesse Wärme benötigt und der Umgebung entzogen. Da Energie nicht verlorengehen kann, muß sich der Energiezustand der Stoffe geändert haben. Aufgrund der unterschiedlich starken Bindungen zueinander haben die Teilchen eines Stoffes im gasförmigen Zustand eine höhere innere Energie als im flüssigen und in diesem wiederum eine höhere als im festen.

3.2.1.4 Schlußfolgerung

Das stoffliche Verhalten wird durch das Streben nach einem hohen Verteilungsgrad, d.h. nach einem Zustand geringer Ordnung bestimmt. Bei einer Betrachtung der drei Aggregatzustände liegt im Gaszustand die größte Unordnung vor. Feststoffe und Flüssigkeiten ändern daher spontan ihren Zustand und gehen innerhalb eines geschlossenen Beobachtungsbereichs teilweise in den Gaszustand über. Dieser Prozeß wird von einer Energieänderung begleitet. Am Beispiel des Wassers läßt sich der Vorgang wie folgt darstellen.

Die Änderung der inneren Energie bei den Zustandsänderungen:



3.2.2 Der Systembegriff als Grundlage für quantitatives Arbeiten

Um von den bisherigen qualitativen Aussagen zu quantitativen zu gelangen, sind reproduzierbare Versuchsbedingungen und eine exakte Beschreibung des Beobachtungsbereichs notwendig. Die Grundlage hierzu liefert der Systembegriff.

3.2.2.1 Ziele

Es sollen

- die Notwendigkeit einer Beschreibung des Beobachtungsbereichs erkannt werden,
- verschiedene Arten von Systemen definiert werden,
- Druck und Temperatur als wichtige Größen zur Beschreibung des Zustands von Systemen erkannt werden,
- die Begriffe Enthalpie und innere Energie eingeführt werden.

3.2.2.2 Gedankengang

Beobachtung	Auswertung
Stoffliche Wechselwirkungen zwischen System und Umgebung	→ Definition von Systemen in Blick auf einen möglichen Materieaustausch mit der Umgebung
Energetische Wechselwirkungen zwischen System und Umgebung	→ Definition von Systemen in Blick auf einen möglichen Energieaustausch mit der Umgebung
Unterschiedliche Gleichgewichtslage bei verschiedenen Temperaturen	→ Die Temperatur als Größe zur Beschreibung des Zustands eines Systems
Unterschiedliches stoffliches Verhalten bei verschiedenen Drucken	→ Der Druck als Größe zur Beschreibung des Zustands eines Systems
Energieänderung und Arbeitsleistung bei Zustandsänderungen	→ Der Zusammenhang zwischen der Änderung der Enthalpie und der inneren Energie eines Systems

3.2.2.3 Durchführung

Beobachtungen müssen reproduzierbar und miteinander vergleichbar sein, wenn auf Gesetzmäßigkeiten im stofflichen Verhalten geschlossen werden soll. Um dieses zu erreichen, sind von der Umgebung abgegrenzte stoffliche Bereiche zu untersuchen, deren Zustand so zu beschreiben ist, daß die Versuchsbedingungen eindeutig festliegen. Mit der Definition solcher als Systeme gekennzeichneten Beobachtungsbereiche wird die Grundlage zur Beschreibung aller chemischen Phänomene geschaffen. Wenn die Definition der Systeme auch kein experimentelles Problem ist - das Problem liegt vielmehr in der Realisierung definierter Systeme -, so kann doch ihre Bedeutung exemplarisch gezeigt werden.

3.2.2.3.1 Festlegung von Systemen

Will man zu eindeutigen Aussagen gelangen, so sind die Wechselwirkungen zwischen den Systemen und ihrer Umgebung zu berücksichtigen. Dies soll an einfachen Versuchen illustriert werden.

Die Verdunstung in offenen und geschlossenen Systemen

Es kann auf die einfachen Versuche in Abschnitt 3.2.1 zurückgegriffen werden. Während der Verdunstungsprozeß in offenen

Systemen solange abläuft, bis die gesamte Flüssigkeit in die Gasphase übergegangen ist, findet in geschlossenen nur ein begrenzter Stoffumsatz statt.

Die Geschlossenheit eines Systems als Voraussetzung für die Reversibilität von Prozessen

Prozesse können nur dann reversibel ablaufen, wenn keine Reaktionsprodukte das System verlassen:

Versuch 3.2.2/1

Geräte und Chemikalien:

2 Reagenzgläser mit Stopfen
Reagenzglasgestell
Bunsenbrenner
Reagenzglasklammer
$CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$

Einige Kristalle Kobaltchlorid-6-Hydrat werden in einem durch Stopfen verschlossenen Reagenzglas vorsichtig vom Boden her erhitzt (Wärmezufuhr aus der Umgebung). Dabei kondensiert im oberen Teil des Reagenzglases etwas Wasser. Sobald sich das Kobaltchlorid blau gefärbt hat, stellt man das Glas in ein Gestell und wartet ab. Im zweiten Teil des Versuchs wird das Salz in einem offenen Reagenzglas erhitzt und dieses erst anschließend mit einem Stopfen verschlossen.

Im ersten Teil des Versuchs (geschlossenes System) bildet sich die ursprüngliche Farbe des Kobaltchlorids nach dem Ab-

kühlen langsam zurück. Bei der Versuchsdurchführung im offenen System bleibt die Zustandsänderung erhalten. Gibt man jedoch einen Tropfen Wasser hinzu, so ist eine spontane Wärmeentwicklung und ein Zurückkehren des Salzes in den Ausgangszustand zu beobachten.

Der Energieaustausch zwischen einem System und seiner Umgebung

Wie der vorhergehende Versuch gezeigt hat, sind zwischen geschlossenen Systemen und ihrer Umgebung noch energetische Wechselwirkungen möglich. Wie weit lassen sich solche vermeiden?

Versuch 3.2.2/2

Geräte und Chemikalien:

einfaches Kalorimeter (z.B. Griffin Nuchem Calorimeter), Eigenbau möglich

Meßzylinder (100 ml)

Thermometer, Meßbereich 100 °C

Magnetrührer mit RÜhrstab, Stativmaterial

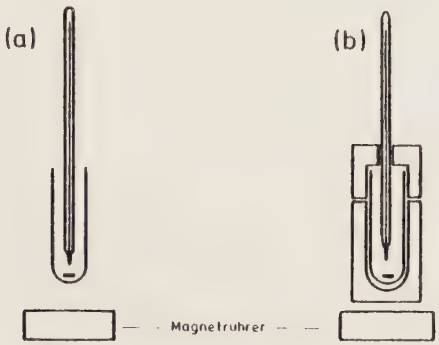
Stoppuhr oder Armbanduhr mit Sekundenzeiger

ca. 2 molare Salzsäure

Natriumhydroxidplätzchen

Waage

Versuchsaufbau:



Das Griffin Kalorimeter besteht aus einem Reaktionsgefäß und einem dazugehörigen Styropormantel. Für die Versuchsdurchführung nach (a) wird das Gefäß ohne Isolierung eingesetzt.

In die Versuchsanordnung nach (a) und (b) wird je 5 g festes Natriumhydroxid und 50 ml ca. 2 molare Salzsäure gegeben. Der Rührer wird eingeschaltet und nach Beendigung des Lösungsprozesses die Temperatur notiert. Anschließend schaut man bei weiterlaufendem Rührer auf die Uhr und liest in Abständen von jeweils einer Minute die Temperatur ab.

Versuchsergebnisse:

Zeit [min]	T [^{o}C] (a)	T [^{o}C] (b)
0	68,8	68,9
1	66	68
2	64	67
3	62	66,5
4	60	66
5	58,5	65,5

Die Meßgenauigkeit des Thermometers betrug 1 °C, Zwischenwerte wurden geschätzt.

Wird im Verlauf einer Umsetzung innere Energie des Systems in Wärme überführt, so findet solange ein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, bis sich die Temperaturen einander angeglichen haben. Dieser Energieaustausch läßt sich durch eine Isolierung des Systems stark verlangsamen. Bei guter Isolierung kann er für einen begrenzten Zeitraum vernachlässigt und das System wie ein energetisch abgeschlossenes behandelt werden. Versuchsanordnungen, die energetisch völlig isolierte Systeme darstellen, sind technisch nicht realisierbar. Nur das Universum kann als ein solches angesehen werden.

Die energetische Wechselwirkung eines Systems mit seiner Umgebung kann auch dergestalt stattfinden, daß dem System Wärme aus der Umgebung zugeführt wird. Verschiedene endotherme Umsetzungen können als Beispiel dienen.

Zusammenfassung und Folgerungen

In Bezug auf mögliche Wechselwirkungen mit der Umgebung unterscheidet man drei Arten von Systemen.

Offene Systeme: Offene Systeme sind stoffliche Bereiche, die in energetischer und stofflicher Wechselwirkung mit ihrer Umgebung stehen.

Geschlossene Systeme: Geschlossene Systeme sind stoffliche Bereiche, die nur in energetischer Wechselwirkung mit ihrer Umgebung stehen.

Isolierte Systeme: Isolierte Systeme sind Bereiche, die in keinerlei Wechselwirkung mit einer möglichen Umgebung stehen.

Isolierte Systeme sind technisch nicht zu realisieren. Wird im Verlauf einer chemischen Reaktion Wärme auf die Umgebung übertragen (exotherme Reaktion), so bedeutet dies für das System ein Verlust an innerer Energie. Wird hingegen Wärme aus der Umgebung zugeführt (Abkühlung der Umgebung, endotherme Reaktion), so gewinnt das System an innerer Energie.

Auch geschlossene Systeme sind strenggenommen nicht zu verwirklichen, denn die Systembegrenzung steht in stofflicher Wechselwirkung sowohl mit der Umgebung als auch mit den Stoffen innerhalb des Systems. Im allgemeinen verlaufen diese Prozesse jedoch so langsam, daß sie selbst über einen langen Zeitraum hinweg ohne Bedeutung sind.

Arbeitet man mit kondensierten Systemen, so können in offenen Gefäßen Wechselwirkungen mit der Atmosphäre (Verdunstung, Reaktionen mit Bestandteilen der Luft) für die Zeitdauer des Versuchs oft vernachlässigt und die Systeme wie geschlossene behandelt werden. Dies gilt nicht, wenn im Verlauf der Umsetzung gasförmige Produkte entstehen, die das System ohne äußere Begrenzung sofort verlassen.

3.2.2.3.2 Größen zur Beschreibung des Zustands eines Systems

Durch welche Größen läßt sich der Zustand eines Systems beschreiben und beeinflussen? Sind eingangs die Stoffmengen vorgegeben, so verbleiben als Variable Druck und Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit des Aggregatzustands von Wasser und die Druckabhängigkeit des Siedepunkts sind bekannte Phänomene aus dem Alltag. Ihnen liegen offene Systeme zugrunde. In geschlossenen stellen sich, wie einfache Versuche zeigen, temperaturabhängige Gleichgewichte ein.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage der Systeme

Es folgen zwei besonders einfache Versuche zur Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage eines Systems. Zwei weitere Reagenzglasversuche zu dem Thema wurden von MEYENDORF und OTTO (51, 52) beschrieben.

Versuch 3.2.2/3

Geräte und Chemikalien:

Reagenzglas mit Stopfen

Becherglas mit kaltem Wasser (Raumtemperatur)

Becherglas mit heißem Wasser (ca. 50 °C)

Jod

Ein Reagenzglas, in dem sich etwas festes Jod befindet, wird durch einen Stopfen verschlossen und abwechselnd in ein Becherglas mit heißem und kaltem Wasser getaucht.

Die wechselnde Farbintensität der Gasphase zeigt an, daß in ihr bei verschiedenen Temperaturen eine unterschiedliche Jodkonzentration vorliegt. Es existiert ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen festem und gasförmigem Jod.

Versuch 3.2.2/4

Geräte und Chemikalien:

Reagenzglas, Reagenzglasklammer
Bunsenbrenner
ca. 0,1 molare Natriumjodidlösung
Bleisulfat, Bleijodid

Zum Vergleich werden zu Beginn des Versuchs Bleisulfat (weiß) und Bleijodid (gelb) einander gegenübergestellt. Sind die Verbindungen im Labor nicht vorhanden, so können sie leicht mit Schwefelsäure bzw. Kaliumjodid aus Bleinitratlösungen ausgefällt werden.

Man gibt in das Reagenzglas eine Spatelspitze Bleisulfat und einige Milliliter einer ca. 0,1 molaren Natriumjodidlösung. Gelbes Bleijodid fällt aus. Erhitzt man das Reagenzglas über der Bunsenbrennerflamme, so hellt sich der Niederschlag zunehmend auf, bis er in der Nähe des Siedepunkts der überstehenden Lösung weiß wird. Beim Abkühlen bildet sich die gelbe Farbe zurück.

Das Mengenverhältnis zwischen Bleijodid und -sulfat im Niederschlag und damit auch das Konzentrationsverhältnis zwischen

Jodat- und Sulfationen in der Lösung hängt von der Temperatur ab. Der Zustand des Systems läßt sich durch ein temperaturabhängiges Gleichgewicht charakterisieren.

Der Einfluß des Drucks auf das Verhalten eines Systems

Im geschlossenen System kann mit Hilfe eines bekannten Schulversuchs* die Druckabhängigkeit des Siedepunkts von Wasser gezeigt werden. Zur Sichtbarmachung der Druckänderung wird zusätzlich ein Zeigermanometer angeschlossen.

Versuch 3.2.2/5

Geräte und Chemikalien:

Rundkolben (250 ml)
einfaches Unterdruckmanometer
Bunsenbrenner
Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Stativmaterial
Glaswanne oder großes Becherglas mit kaltem Wasser

In dem Rundkolben bringt man etwa 100 ml Wasser zum Sieden, entfernt den Brenner und verschließt den Kolben durch Aufsetzen des Manometers. Anschließend wird der Kolben in ein kaltes Wasserbad getaucht.

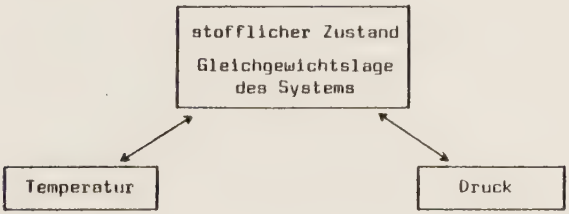
---

*vgl. z.B. Grimsehl, Physik für höhere Lehranstalten I, Klett, Stuttgart 1963

Am Manometer wird ein deutlicher Druckabfall festgestellt, und der Siedevorgang setzt bei einer tieferen Temperatur wieder ein.

Zusammenfassung

Temperatur und Druck sind Größen, die bei vorgegebenen Stoffmengen den Zustand eines Systems beeinflussen und beschreiben.



Der Druck kann bei gegebener Temperatur als Maß für die Konzentration eines Gases verstanden werden. Weitere Zustandsgrößen wie Brechungsindex, Lichtdurchlässigkeit u.s.w. sind nur für spezielle Untersuchungen von Interesse.

3.2.2.3.3 Die Änderung des Energiezustands eines Systems

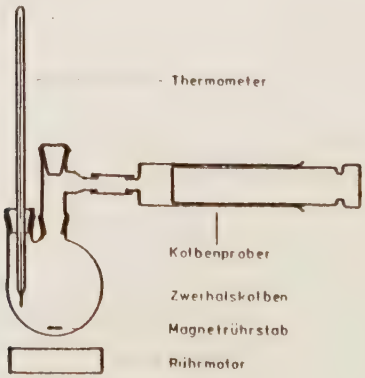
An einem Beispiel soll der Zusammenhang zwischen der Änderung der Enthalpie und inneren Energie eines Systems erarbeitet werden.

Versuch 3.2.2/6

Geräte und Chemikalien:

Versuchsaufbau nach Abbildung
Meßzylinder (100 ml)
2 molare Salzsäure
Magnesiumband
Waage, Anzeigegenauigkeit 1 mg

Versuchsaufbau:



Der Versuch ist in seinen Grundzügen in einer von DEHNERT (20) zusammengestellten Unterrichtsreihe beschrieben, wird dort aber nur qualitativ ausgeführt. Auch befindet sich der

Kolbenprober dort in senkrechter Stellung zum Reaktionskolben, so daß durch das Gewicht des Stempels eine zusätzliche Kraft auf das System einwirkt.

In den Kolben werden durch den seitlichen Ansatz 50 ml 2 molare Salzsäure gegeben. Das Thermometer wird eingesetzt, der Rührer eingeschaltet und die Anfangstemperatur gemessen. Man wiegt ca. 0,08 g Magnesiumband genau ab, gibt es durch den Aufsatz in den Kolben und verschließt diesen schnell mit einem Stopfen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Volumen- und Temperaturänderung des Systems am Kolbenprober bzw. Thermometer abgelesen.

Versuchsergebnisse:

Einwaage Magnesium:	0,083 g $\hat{=}$ $3,4 \cdot 10^{-3}$ mol
Volumen der Lösung:	50 ml $\hat{=}$ 50 g
Volumenänderung des Systems:	ΔV = 88 ml = $8,8 \cdot 10^{-5}$ m^3
Anfangstemperatur:	T_A = 21,8 °C
Endtemperatur:	T_E = 29,0 °C
Außendruck:	p = 1 bar = $10^5 \cdot N/m^2$

Zusätzliche Daten:

spezifische Wärme der Lösung:	c_p (Lsg.) $\hat{=}$ c_p (Wasser) = 4,2 J/g·grad
Dichte der Lösung:	$\hat{=}$ Dichte von Wasser = 1 g/ml

Das Magnesium reagiert unter Gasentwicklung und Erwärmung des Systems mit der Säure. Bei konstanter Außentemperatur wird die Wärme an die Umgebung abgegeben, und die Temperatur des Systems fällt auf den alten Wert zurück. Der Betrag Δq der mit der Umgebung ausgetauschten Energie läßt sich bei konstantem Druck p nach

$$q_p = m \cdot c_p \cdot (T_A - T_E) \qquad (1)$$

berechnen. Hierbei ist m die Masse der zunächst erwärmten Teile des Systems und c_p deren spezifische Wärme. Wird die Wärme an die Umgebung abgegeben, so verliert das System an innerer Energie und die Beträge für Δq_p werden negativ. Gleichzeitig leistet das System bei der Expansion des entstehenden Gases - der Kolbenprober wird herausgedrückt - gegenüber der Atmosphäre die Arbeit

$$w = - p \cdot \Delta V . \qquad \text{(II)}$$

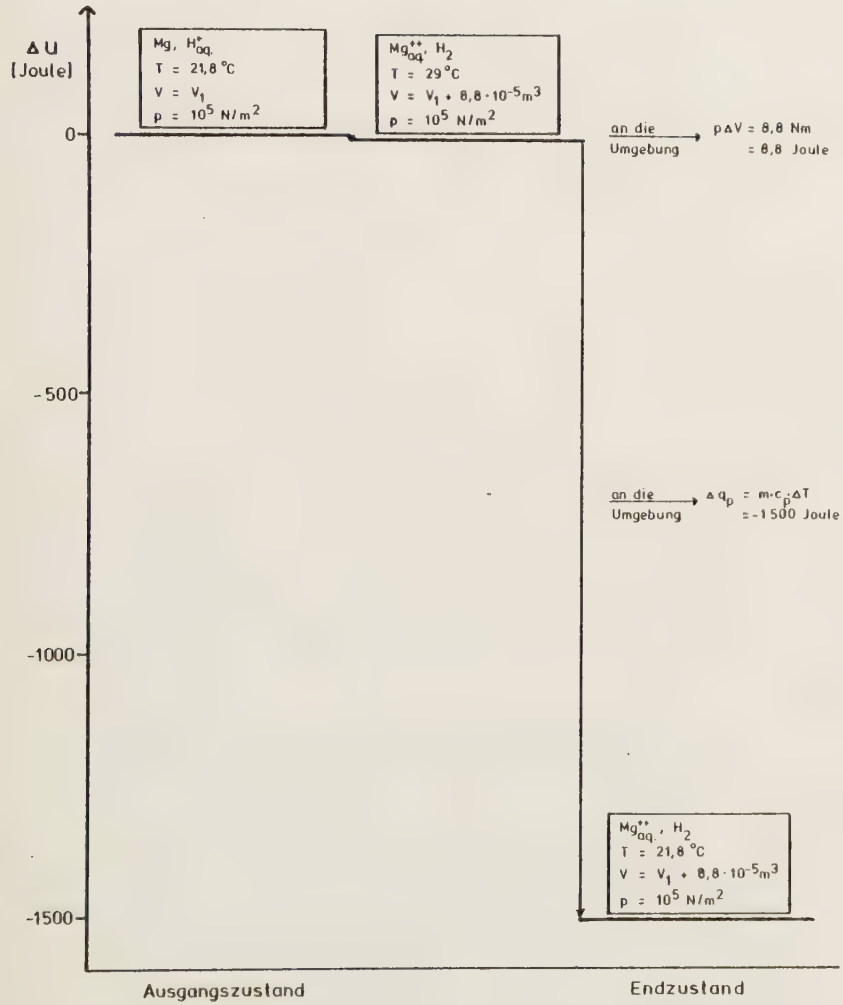
P ist hier der Atmosphärendruck und ΔV die Volumenänderung des Systems. Da bei einer Volumenvergrößerung (ΔV = positiv) Arbeit an der Umgebung geleistet wird und das System Energie verliert, bekommt der Ausdruck $p \cdot \Delta V$ ein negatives Vorzeichen. Insgesamt ändert sich im Verlauf einer isobaren Zustandsänderung die innere Energie u des Systems um

$$\Delta u = \Delta q_p + w \qquad \text{(III)}$$

bzw.

$$\Delta u = \Delta q_p - p \cdot \Delta V \qquad \text{(IV)}$$

Am Beispiel der Umsetzung von Magnesium mit Salzsäure wird dies veranschaulicht:


ΔU
[Joule]
0
-500
-1000
-1500
Mg, $H^{+}_{aq.}$
T = 21,8 °C
V = V_1
p = 10^5 N/m²
$Mg^{++}_{aq.}$, H_2
T = 29 °C
V = V_1 + 8,8 · 10^{-5}m³
p = 10^5 N/m²
an die Umgebung
pΔV = 8,8 Nm
= 8,8 Joule
an die Umgebung
$\Delta q_p = m \cdot c_p \Delta T$
= -1500 Joule
$Mg^{++}_{aq.}$, H_2
T = 21,8 °C
V = V_1 + 8,8 · 10^{-5}m³
p = 10^5 N/m²
Ausgangszustand
Endzustand

Für die Berechnung von Δq_p wurde vereinfachend angenommen, daß zunächst nur die Lösung im Kolben erwärmt wird und deren Masse und spezifische Wärme in (I) eingesetzt.

Δu, Δq_p und w stellen extensive, d.h. von der im System befindlichen Stoffmenge abhängige Zustandsgrößen dar. Dividiert man diese durch die Molzahl n des während der Zustandsänderung umgesetzten Stoffes und setzt

$$\Delta U = \frac{\Delta u}{n}, \quad \Delta Q_p = \frac{\Delta q_p}{n}, \quad W = \frac{w}{n} = -\frac{p \cdot \Delta V}{n}, \qquad (V)$$

so erhält man

$$\Delta U = \Delta Q_p + W = \Delta Q_p - p \cdot \Delta V/n \qquad (VI)$$

und gelangt zu intensiven, d.h. von den Stoffmengen unabhängigen Zustandgrößen*. Damit können unabhängig vom jeweiligen Stoffumsatz die Ergebnisse verschiedener Versuche miteinander verglichen werden. Die bei konstantem Druck pro Mol Stoffumsatz mit der Umgebung ausgetauschte Wärme ΔQ_p stellt die molare Enthalpieänderung ΔH des Systems dar. Dies soll kurz begründet werden:

> Um bei konstantem Druck ablaufende chemische Prozesse mathematisch einfach beschreiben zu können wurde die Zustandsgröße Enthalpie (h) eingeführt und durch die Gleichung
>
> $$h = u + p \cdot V$$
>
> definiert. Für eine differentielle Änderung der Enthalpie ergibt sich
>
> $$dh = du + pdV + Vdp .$$

---

*vgl. 21, Seite 98

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist

$$du = \delta q + \delta w .$$

Treten nur Volumenarbeiten auf, so wird $w = -pdV$ und

$$du = \delta q - pdV .$$

Damit folgt für die Änderung der Enthalpie

$$dh = \delta q + Vdp$$

und man erhält bei konstantem Druck ($dp = 0$)

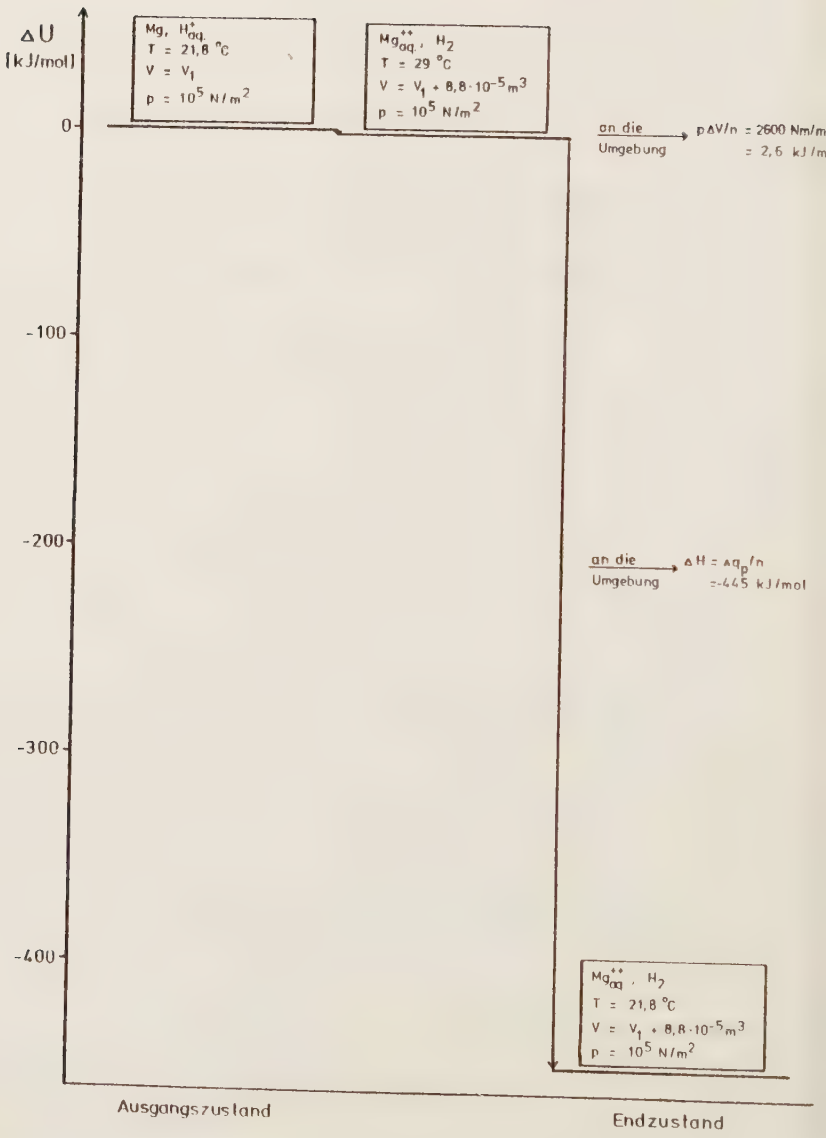
$$dh = \delta q .$$

Die bei konstantem Druck zwischen System und Umgebung ausgetauschte Wärmemenge ist also die Änderung der Enthalpie des Systems.

Die Enthalpieänderung spielt, da die meisten chemischen Prozesse isobar ablaufen, in der Praxis eine wichtige Rolle. Der Zusammenhang zwischen der Änderung der Enthalpie und inneren Energie eines Systems läßt sich, s.o., durch

$$\Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V/n \qquad \text{(VII)}$$

beschreiben. Für die Umsetzung von Magnesium mit Salzsäure gilt somit:


ΔU
[kJ/mol]
0
-100
-200
-300
-400
Mg, $H^+_{aq.}$
T = 21,8 °C
V = V_1
p = 10^5 N/m²
$Mg^{++}_{aq.}$, H_2
T = 29 °C
V = V_1 + 8,8·10^{-5} m³
p = 10^5 N/m²
an die Umgebung
pΔV/n = 2600 Nm/m
= 2,6 kJ/m
an die Umgebung
ΔH = aq_p/n
=-445 kJ/mol
$Mg^{++}_{aq.}$, H_2
T = 21,8 °C
V = V_1 + 8,8·10^{-5} m³
p = 10^5 N/m²
Ausgangszustand
Endzustand

Der Literaturwert für die Enthalpieänderung des Systems beträgt 462 kJ/mol*. Der theoretische Wert für die molare Arbeitsleistung W bei der Expansion des entstehenden Gases läßt sich nach der allgemeinen Gasgleichung berechnen:

$$W = -\frac{p \cdot \Delta V}{n} = -R \cdot T \qquad \text{(VIII)}$$

R ist die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Bei Raumtemperatur gelangt man zu einem Wert von 2,5 kJ/mol.

Bleibt im Verlauf einer chemischen Reaktion das Volumen des Systems konstant, so wird

$$p \cdot \Delta V = 0$$

und

$$\Delta U = \Delta H .$$

Treten gasförmige Produkte auf, so ist die Volumenarbeit des Systems verglichen mit der Enthalpieänderung oft sehr gering und bei Schulversuchen vom Betrag her kleiner als der Meßfehler bei der Ermittlung von ΔH.

---

*ermittelt aus Standardbildungswärmen, entnommen dem HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (25)

3.2.3 Verdampfungsgleichgewichte

Eine stoffliche Umsetzung läuft solange ab, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Frage nach der Möglichkeit einer chemischen Reaktion wird damit zur Frage nach der Gleichgewichtslage des Systems. Am einfachsten gestaltet sich die Untersuchung von Verdampfungsgleichgewichten.

3.2.3.1 Ziele

Es sollen

- der Dampfdruck als eine den Gleichgewichtszustand beschreibenden Größe erkannt werden,
- die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks im Experiment untersucht werden,
- Verdampfungswärmen mit einfachen Mitteln experimentell bestimmt werden,
- eine Beziehung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Verdampfungsgleichgewichten entwickelt werden.

3.2.3.2 Gedankengang

Versuch	Auswertung
Änderung des Dampfdrucks einer Flüssigkeit bei Volumen- und Temperaturänderungen im untersuchten System	→ Der Dampfdruck einer Flüssigkeit als Größe, die die Lage eines temperaturabhängigen Gleichgewichts zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase beschreibt
← Experimentelle Bestimmung des Dampfdrucks verschiedener Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen	→ Graphische Darstellung der Ergebnisse und Entwicklung der Beziehung $\ln p = A - B \cdot 1/T$, Diskussion der unterschiedlichen Steigungen der Geraden
← Experimentelle Ermittlung der Verdampfungswärmen der untersuchen Flüssigkeiten	→ Entwicklung der Beziehung $\ln p = A - \Delta_V H/RT$, die die Temperaturabhängigkeit des Verdampfungsgleichgewichts beschreibt

3.2.3.3 Durchführung

3.2.3.3.1 Der Dampfdruck als Gleichgewichtskonstante

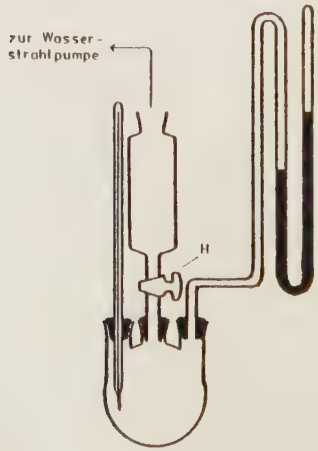
Es wird gezeigt, daß der Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit eine Größe ist, die nur von der Temperatur abhängt und im geschlossenen System einen Gleichgewichtszustand beschreibt.

Versuch 3.2.3/1

Geräte und Chemikalien:

- Zweihalskolben (100 ml)
- Tropftrichter
- Thermometer, Manometer
- Wasserstrahlpumpe, Woulfesche Flasche, Vakuumschlauch
- Eisbad, dest. Wasser

Versuchsaufbau:



In den Kolben wird etwas Wasser gegeben und die Anlage ca. 5 Minuten lang über eine Wasserstrahlpumpe evakuiert. Sie enthält dann nur noch Wasser und Wasserdampf. Der Hahn H wird geschlossen, der Anschluß zur Wasserstrahlpumpe entfernt und am Manometer der Dampfdruck der Flüssigkeit abgelesen. Durch den Tropftrichter läßt man nun solange Wasser von gleicher Temperatur in den Kolben laufen, bis sich der Gasraum um etwa die Hälfte verkleinert hat. Es ist darauf zu achten, daß keine Luft in die Anlage eindringt. Anschließend wird der Druck erneut abgelesen.

Im zweiten Teil des Versuchs wird das System mit Hilfe eines Eisbads abgekühlt und danach wieder auf die ursprüngliche Temperatur zurückgeführt. Dabei ist die Änderung des Dampfdrucks zu beobachten.

Das Boyle-Mariottesche Gesetz sagt bei einer Halbierung des Gasvolumens eine Verdoppelung des Drucks voraus. Demgegenüber bleibt der Druck im Versuch nahezu konstant. Dieses läßt sich nur damit erklären, daß bei der Verkleinerung des Volumens Wasser aus der Gasphase in den flüssigen Zustand übergeht. Kühlt man das System ab, so stellt sich ein der tieferen Temperatur entsprechender kleinerer Dampfdruck ein, der beim Erwärmen wieder auf den ursprünglichen Wert ansteigt. Zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase existiert ein temperaturabhängiges Gleichgewicht:

$$H_2O \text{ (flüssig)} \rightleftharpoons H_2O \text{ (gasförmig)}$$

Da der Druck des Wasserdampfs bei konstanter Temperatur der Konzentration des Wassers in der Gasphase proportional ist*, kann

---

*Der Zusammenhang zwischen der Konzentration c und dem Druck p läßt sich nach der allgemeinen Gasgleichung durch

$$c = n/V = p/RT$$

beschreiben. V ist das Gasvolumen, n die Molzahl, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

die Gleichgewichtslage bei gegebener Temperatur auch als konstantes Konzentrationsverhältnis

$$\frac{c_{H_2O\ (gas)}}{c_{H_2O\ (fl.)}} = \text{konst.}$$

zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase beschrieben werden. Erhöht sich durch die Verkleinerung des Gasvolumens die Konzentration des Wasserdampfs, so geht solange Wasser in den flüssigen Zustand über, bis das ursprüngliche Konzentrationsverhältnis wiederhergestellt ist.

Da die Konzentration des flüssigen Wassers als konstant angesehen werden kann, genügt der Dampfdruck zur Beschreibung der Gleichgewichtslage. Die obige Darstellung soll die Analogie zum Massenwirkungsgesetz zeigen.

3.2.3.3.2 Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks

Besonders einfach gestaltet sich die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks leicht siedender Flüssigkeiten unterhalb der Raumtemperatur (Versuch 3.2.3/2). In Frage kommen organische Verbindungen wie Aceton, Diäthyläther und Chloroform. Schwieriger ist in der Schule die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Wasser. Da sich dieser zwischen 0 und 20 °C nicht sehr stark ändert, müssen auch bei höheren

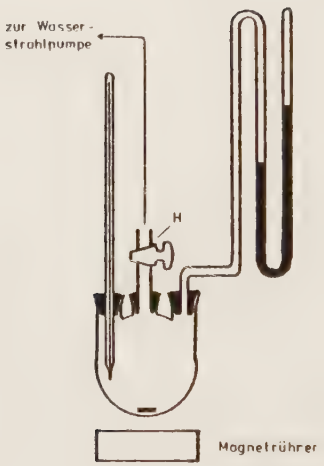
Temperaturen Messungen durchgeführt werden. Hier taucht, soll es bei einem einfachen Versuchsaufbau bleiben, das Problem auf, daß in den Rohren eines externen, von der Erwärmung des Systems nicht betroffenen Quecksilbermanometers Wasser kondensiert. BRAUN (2a) schlägt für schulische Zwecke eine Anordnung unter Verwendung eines Federmanometers vor, gibt jedoch keine eigenen Meßwerte an und legt seinen Berechnungen Literaturwerte zugrunde. Handelsübliche Unterdruck-/Überdruckmanometer bieten eine Meßgenauigkeit von etwa 0,05 atm (≙ 5050 N/m^2) und sind für die Untersuchungen zu ungenau. Versuch 3.2.3/3 wurde daher unter Verwendung eines kleinen (Meßbereich 120 Torr bzw. 16000 N/m^2) Quecksilbermanometers durchgeführt. Eine geringfügige Kondensation von Wasser im Manometerbereich wurde entweder vernachlässigt oder durch Erhöhung der Raumtemperatur im Manometerbereich verhindert.

Versuch 3.2.3/2

Geräte und Chemikalien:

- Dreihalskolben (100 ml)
- Einweghahn
- Thermometer
- Quecksilbermanometer
- Magnetrührer
- Wasserstrahlpumpe, Woulfesche Flasche, Vakuumschlauch
- 50 ml Aceton
- 50 ml Diäthyläther
- Stativmaterial

Versuchsaufbau:



Der Kolben wird zur Hälfte mit Aceton bzw. Äther gefüllt und das System über eine Wasserstrahlpumpe bei geöffnetem Hahn H solange evakuiert, bis die Temperatur auf etwa - 20 °C abgesunken ist. Dabei verdampft ein Teil des Kolbeninhalts, so daß sich nur noch die Flüssigkeit und ihr Dampf in der Anlage befindet. Anschließend wird H geschlossen. Während die Temperatur des Kolbeninhalts durch Wärmezufuhr aus der Umgebung langsam ansteigt, mißt man in Intervallen von ein bis zwei Grad Celsius den Dampfdruck. Es ist zu empfehlen, den Versuch in Zweiergruppen durchzuführen: Ein Mitglied der der Gruppe sagt die Temperatur an, das andere liest den Dampfdruck ab und notiert die Werte.

Versuch 3.2.3/3

Geräte und Chemikalien:

Dreihalskolben (100 ml)

Einweghahn

Thermometer

Manometer (Meßbereich 120 Torr bzw. 16000 N/m^2)

Wasserbad (wenn verfügbar mit thermostatgeregelter Heizung)

Wasserstrahlpumpe, Woulfesche Flasche, Vakuumschlauch

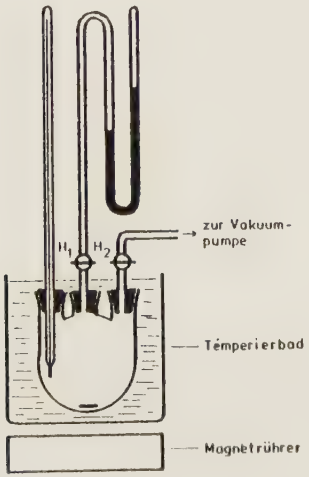
ggf. Warmluftgebläse (Haarfön)

Magnetrührer mit Rührstab

Stativmaterial

Wasser

Versuchsaufbau:



Die Temperatur des Wasserbads kann am genauesten durch eine thermostatgeregelte Heizung (z.B. Lauda Thermo Boy,

Type B 1) eingestellt werden. Besteht diese Möglichkeit nicht, so wird die Temperatur durch Zugabe von heißem und Absaugen von kaltem Wasser geregelt.

Der Kolben wird etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt und die Anlage bei geöffneten Hähnen H_1 und H_2 ca. 5 Minuten lang über eine Wasserstrahlpumpe evakuiert. Im System befindet sich dann nur noch Wasser und Wasserdampf. H_2 wird geschlossen und am Manometer der Dampfdruck abgelesen. Anschließend wird der Kolbeninhalt mit Hilfe des Wasserbads stufenweise erwärmt und bei der jeweiligen Temperatur der Dampfdruck gemessen. Um zu verhindern, daß zuviel Wasser an den Innenwänden der Manometerrohre kondensiert, wird H_1 zwischen den Messungen geschlossen. Die Kondensation von Wasser im Manometer läßt sich ganz vermeiden, wenn mit Hilfe eines Warmluftgebläses die Raumtemperatur im Manometerbereich erhöht wird.

Nach Beendigung des Versuchs wird das Wasserbad entfernt und an die Anlage solange ein Wasserstrahlvakuum gelegt, bis sich keine Feuchtigkeit mehr im Manometer befindet.

Trägt man die gemessenen Dampfdrucke graphisch gegen die absolute Temperatur auf, so gelangt man zu den Abbildungen 1 und 2 auf den folgenden Seiten.

b.1 Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Aceton und Äther

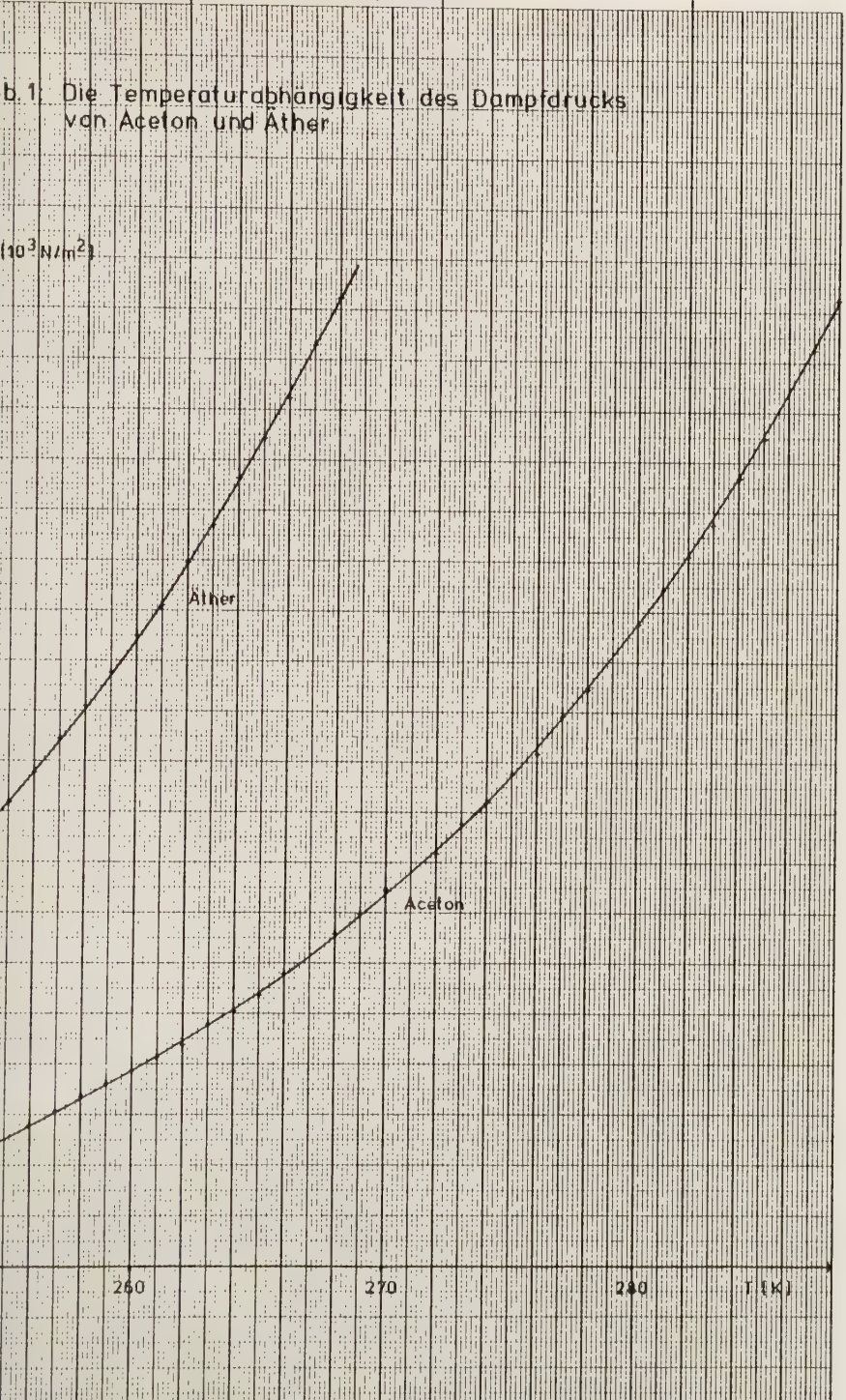
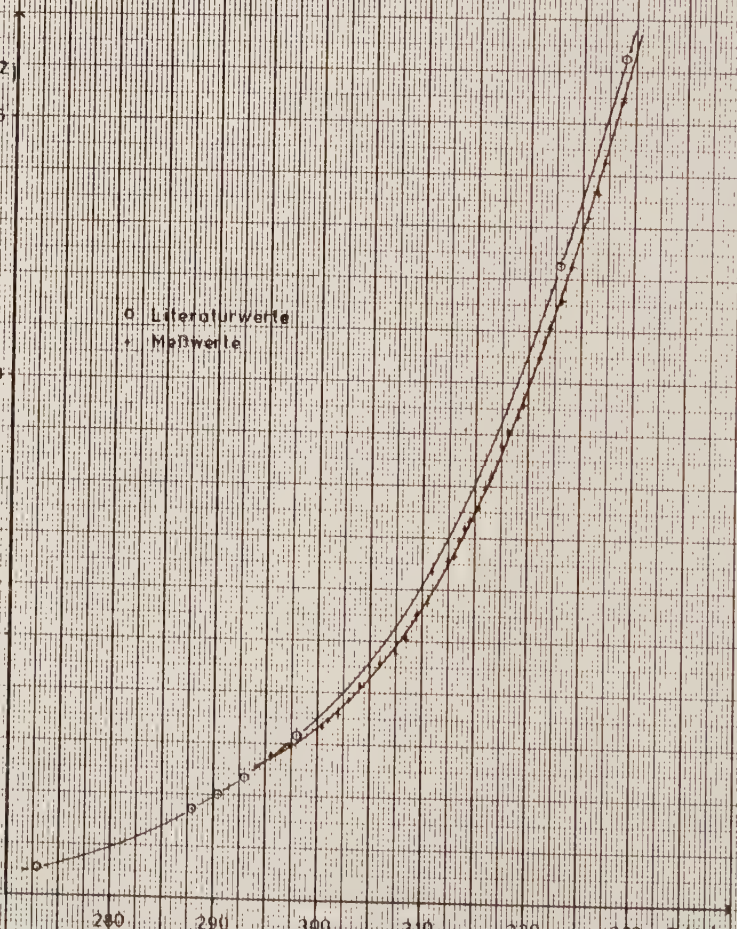
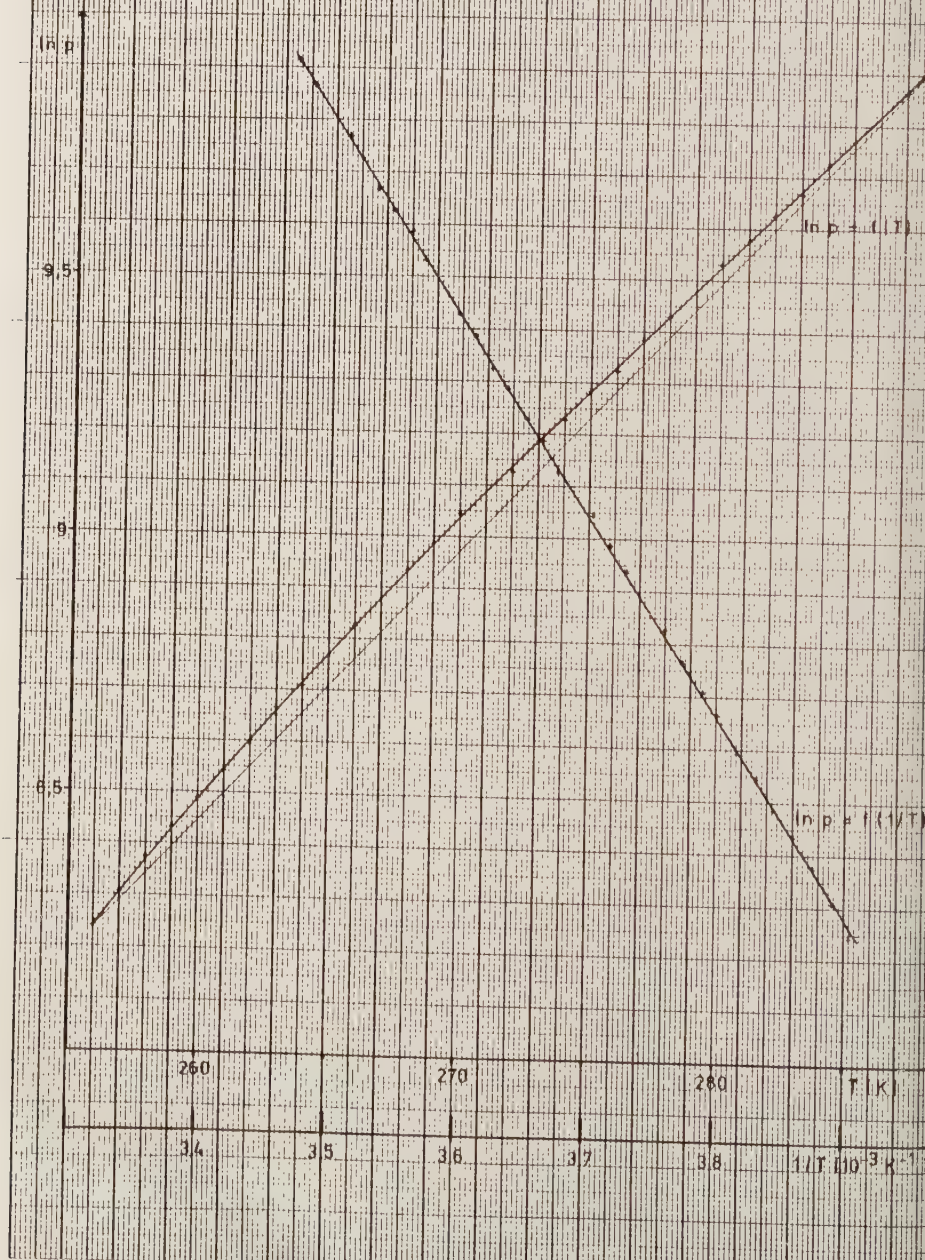


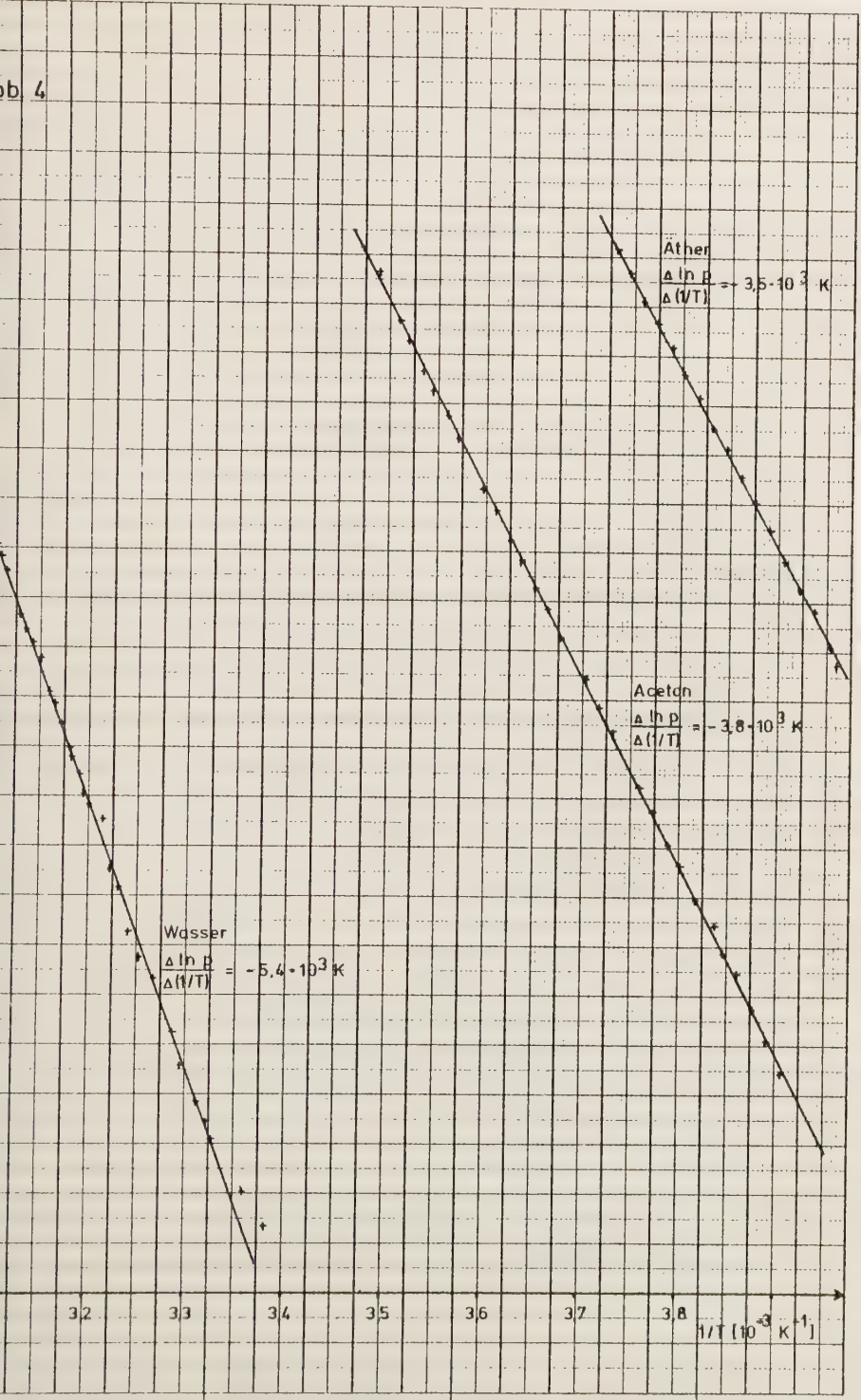
Abb. 2: Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Wasser



Die Kurven lassen sich mathematisch nicht beschreiben. Man sucht daher nach einem Auftragungsmodus, der zu einer linearen Funktion führt. Da die Form der Kurven eine logarithmische Abhängigkeit nahelegt, wird der Logarithmus des Dampfdrucks gegen die Temperatur aufgetragen. Wie aus Abbildung 3 auf der folgenden Seite zu ersehen ist, führt dies noch nicht zum gewünschten Ergebnis. Erst wenn im nächsten Schritt der Logarithmus des Dampfdrucks gegen die reziproken Werte der absoluten Temperatur aufgetragen wird, ergibt sich eine lineare Funktion. Welcher Logarithmus gewählt wird, ist für die Linearität ohne Bedeutung. Damit sich später die Steigungen und Achsenabschnitte leichter interpretieren lassen, wird der natürliche Logarithmus gewählt. Abbildung 4 auf Seite 101 zeigt das Ergebnis.

Abb. 3: Welcher Auftragungsmodus führt zu einer linearen Funktion?
(Meßwerte für Aceton)




Äther
$\frac{\Delta \ln p}{\Delta(1/T)} = -3{,}5 \cdot 10^3$ K
Aceton
$\frac{\Delta \ln p}{\Delta(1/T)} = -3{,}8 \cdot 10^3$ K
Wasser
$\frac{\Delta \ln p}{\Delta(1/T)} = -5{,}4 \cdot 10^3$ K
3,2
3,3
3,4
3,5
3,6
3,7
3,8
1/T [10^{-3} K^{-1}]

Die Geraden werden durch die Beziehung

$$\ln p = A - B \cdot \frac{1}{T}$$

beschrieben. A und B sind systembedingte Konstanten.

3.2.3.3.3 Die Verdampfungswärme

Auf welche systembedingten Eigenheiten lassen sich die unterschiedlichen Steigungen der Geraden in Abbildung 4 zurückführen? Im Verlauf des Verdampfungsprozesses nehmen die Systeme Energie aus der Umgebung auf. Um feststellen zu können, ob unterschiedliche Verdampfungswärmen die Steigungen der Geraden und damit die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage beeinflussen, werden diese zunächst experimentell ermittelt.

Versuch 3.2.3/4

Geräte und Chemikalien:

Zweihalskolben (100 ml), Aufsatz für den Kolben (siehe Versuchsaufbau)

Thermometer, Meßgenauigkeit 0,1 °C

Vakuumpumpe, Woulfesche Flasche, Vakuumschlauch

Magnetrührer, Rührstab, Siedesteine

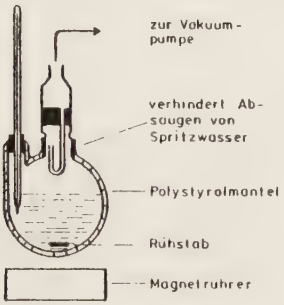
Stativmaterial

Meßzylinder (100 ml), oberschalige Waage

Styropor

Aceton, Diäthyläther, Chloroform, Wasser (entgast)

Versuchsaufbau:



Zur Wärmeisolierung des Zweihalskolbens wird Styropor mit Aceton behandelt und der Kolben mit der entstehenden klebrigen Masse bestrichen. Beim Trocknen bildet sich ein fester Polystyrolmantel, der mitunter noch risaig ist. Es wird dann eine zweite Schicht aufgetragen. Der Kunststoffmantel kann später mühelos entfernt werden.

Die gesamte Verdampfungsapparatur (einschließlich Thermometer, Aufsatz, Rührstab und einem Siedesteinchen) wird gewogen und das Leergewicht notiert. Man füllt den Kolben mit 80 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit und wiegt abermals. Nach dem Einschalten der Vakuumpumpe läßt man bei vermindertem Druck solange Flüssigkeit verdampfen, bis die Temperatur des Systems um sechs bis acht Grad Celsius gesunken ist. Wird eine Wasserstrahlpumpe eingesetzt, so dauert das bei leicht siedenden Flüssigkeiten wie Aceton und Äther etwa eine Minute, bei Wasser etwas länger. Anschließend wird der Versuch abgebrochen, Anfangs- und Endtemperatur notiert und die Apparatur ein letztes Mal gewogen.

Die Bestimmung der Verdampfungswärme von Wasser nach diesem Verfahren ist bei Verwendung einer Wasserstrahlpumpe bei warmem Wetter schwierig, da mit der Temperatur des Leitungswassers die Leistungsfähigkeit der Pumpe sinkt und

unter Umständen nicht mehr ausreicht, um Wasser bei Raumtemperatur zu verdampfen. Abhilfe schafft dann eine Drehschieberölpumpe.

Auswertung

Der Wärmeverlust Δq des Systems läßt sich über die Beziehung

$$\Delta q = m \cdot c \cdot \Delta T + C \cdot \Delta T$$

c = spez. Wärme der Flüssigkeit

ΔT = Temperaturänderung des Systems im Versuchsverlauf

C = Wärmekapazität der Apparatur

ermitteln. Die Masse m der Flüssigkeit nimmt im Laufe des Versuchs ab. Da aber nur ein sehr kleiner Teil des Kolbeninhalts verdampft und aus der Wägung vor und nach dem Versuch ein Mittelwert für m errechnet wird, bleibt der Fehler gering und kann vernachlässigt werden. Der Druck im Kolben bleibt während des Verdampfungsvorgangs annähernd konstant, so daß sich nach

$$\Delta_V H = \frac{\Delta q}{n}$$

die Enthalpieänderung $\Delta_V H$ des Systems berechnen läßt. Hierbei ist n die Molzahl des verdampften Stoffes.

Zur Ermittlung der Wärmekapazität C der Apparatur wird eine Flüssigkeit (Chloroform) mit bekannter Verdampfungswärme unter gleichen Bedingungen (80 ml Flüssigkeit, ΔT = 6 bis 8 °C) wie die oben untersuchten Verbindungen verdampft und

$$\Delta q' = m_{Chl.} \cdot c_{Chl.} \cdot \Delta T_{Chl.}$$

bestimmt. Es gilt dann:

$$\Delta q_{th.,\,Chl.} = \Delta q' + C \cdot \Delta T_{Chl}$$

$$C = \frac{\Delta q_{th.,\,Chl.} - \Delta q'}{\Delta T_{Chl.}}$$

Für $\Delta q_{th.,\,Chl.}$ wird der theoretische Wert eingesetzt, der sich über $\Delta q_{th.,\,Chl.} = \Delta_V H_{Lit.} \cdot n$ aus dem Literaturwert $\Delta_V H_{Lit.}$ für die Verdampfungswärme von Chloroform errechnen läßt. Falls ein solcher nur für den Siedepunkt bei Normaldruck zu finden ist, kann er mit Hilfe des Kirchhoff'schen Satzes auf die Versuchsbedingungen (Raumtemperatur) umgerechnet werden.

Es wurden für jede Verbindung mehrere Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind auf der folgenden Seite tabelliert. Die hohen Werte für die Verdampfungswärme von Wasser deuten darauf hin, daß bei dieser Verbindung im flüssigen Zustand besonders starke Bindungskräfte zwischen den Molekülen herrschen und lassen sich mit den Wasserstoffbrückenbindungen erklären.

Experimentell ermittelte Verdampfungswärmen:

Aceton

Messung	$\Delta_v H$ [kJ/mol]
1	30,5
2	30,4
3	30,4
4	29,5
5	30,2

Mittelwert: 30,2 kJ/mol (20 °C)
Lit. Wert[1]: 31,0 kJ/mol (20 °C)
Abweichung: - 2,6 %

Äther

Messung	$\Delta_v H$ [kJ/mol]
1	26,9
2	26,5
3	26,6
4	26,4
5	26,4

Mittelwert: 26,6 kJ/mol (20 °C)
Lit. Wert[2]: 27,6 kJ/mol (20 °C)
Abweichung: - 2,4 %

Wasser

Messung	$\Delta_v H$ [kJ/mol]
1	42,7
2	41,9
3	42,7
4	41,4
5	42,7
6	42,3
7	41,0

Mittelwert: 42,1 kJ/mol (20 °C)
Lit. Wert[3]: 44,0 kJ/mol (20 °C)
Abweichung: - 4,3 %

1, 3) D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker (die Werte wurden auf 20 °C umgerechnet)

2) International Critical Tables 5, New York 1926 - 30

3.2.3.3.4 Weiterentwicklung der Dampfdruckgleichung aus 3.2.3.3.2

Es wurde vermutet, daß die unterschiedlichen Verdampfungswärmen $\Delta_V H$ einen Einfluß auf die Steigungen der Geraden in Abbildung 4 (Seite 101) haben. Um die Annahme zu überprüfen, wird unter Zugrundelegung der experimentell ermittelten Werte für die Verdampfungswärme ln p gegen $\Delta_V H/T$ aufgetragen. Man gelangt zu Abbildung 5 auf der folgenden Seite und erhält für die Steigung der drei Geraden folgende Werte:

	$-\Delta(\ln p) / \Delta(\Delta_V H/T)$	$-\Delta(\Delta_V H/T) / \Delta(\ln p)$
Wasser	0,123 mol·grad/J	8,1 J/mol·grad
Äther	0,130 mol·grad/J	7,7 J/mol·grad
Aceton	0,125 mol·grad/J	8,0 J/mol·grad

Vergleicht man mit Abbildung 4 auf Seite 101, so verlaufen die Geraden für die verschiedenen Flüssigkeiten jetzt praktisch parallel. Ihre Steigung in Abbildung 5 stellt also eine universelle Stoffkonstante (1/R) dar. Wie aus der zweiten Spalte der obigen Tabelle abzulesen ist, ergab sich für die Gaskonstante R ein Wert zwischen 7,7 und 8,1 Joule/mol·grad, dem ein theoretischer Wert von 8,3 Joule/mol·grad gegenübersteht. Bei einer Versuchsdurchführung mit Studenten der Pädagogischen Hochschule Ruhr wurden vergleichbare Ergebnisse erzielt.

Es fällt auf, daß die Geraden für Äther und Aceton nahe zusammenliegen, während die für Wasser etwas abseits liegt. Da

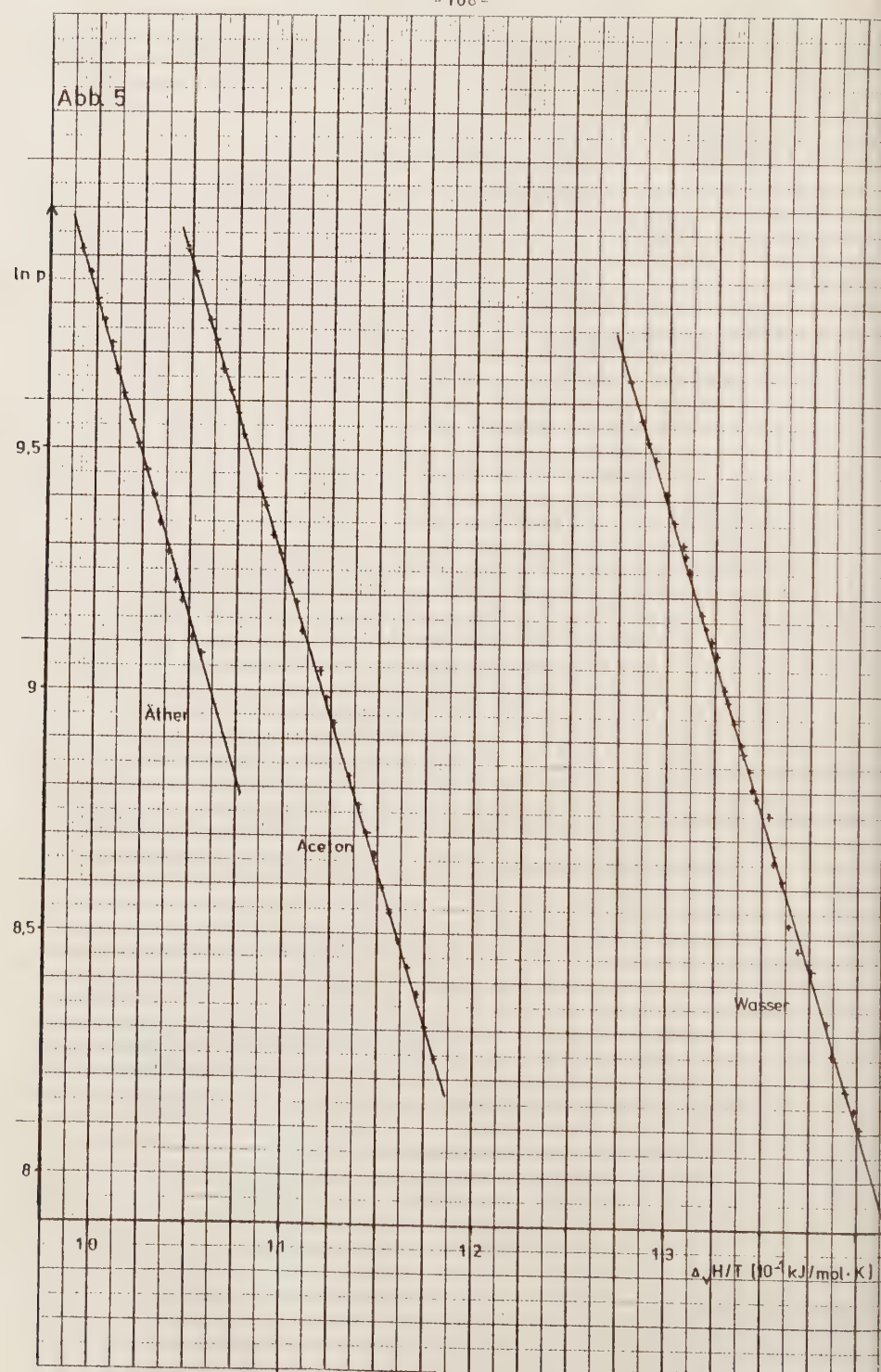


Abb. 5
ln p
9,5
9
8,5
8
Äther
Aceton
Wasser
10
11
12
13
$\Delta_v H/T$ (10^{-1} kJ/mol·K)

ein ähnliches abweichendes Verhalten von Wasser bei der Diskussion der Verdampfungswärmen festgestellt wurde, ist zu fragen, ob dieses auf die gleiche Ursache (Wasserstoffbrückenbindungen) zurückzuführen ist. Die Frage wird an einer späteren Stelle (Abschnitt 3.2.5.3.4) aufgegriffen.

Für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Flüssigkeiten gilt nun

$$\ln p = A - \frac{\Delta_V H}{R} \cdot \frac{1}{T} .$$

A bleibt zunächst eine systembedingte Konstante.

3.2.3.4 Zusammenfassung

Liegt ein Stoff im flüssigen Zustand vor, so verdampft er - wenn auch langsam - spontan, und es erhöht sich der Verteilungsgrad des Stoffes bzw. die Unordnung des Systems. Im geschlossenen System bildet sich zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase ein temperaturabhängiges Gleichgewicht aus, dessen Lage durch den Dampfdruck der Flüssigkeit bestimmt ist. Für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks wurde die Beziehung

$$\ln p = A - \frac{\Delta_V H}{RT}$$

erarbeitet. Ist er für eine Temperatur bekannt, so kann er nun

für weitere berechnet werden. Trägt man den Logarithmus des Dampfdrucks gegen die reziproken Werte der absoluten Temperatur auf, dann läßt sich aus der Steigung der Geraden indirekt die Verdampfungswärme ermitteln.

3.2.4 Lösungsgleichgewichte

Mit den Verdampfungsgleichgewichten wurden im geschlossenen System Wechselwirkungen zwischen zwei Zustandsformen eines Stoffes untersucht. Entsprechende temperaturabhängige Gleichgewichte stellen sich beim Lösen eines Stoffes zwischen der Lösung und der ungelösten Substanz ein. Es ist zu fragen, ob solche Gleichgewichtszustände durch ähnliche Beziehungen beschreibbar sind. Dabei ist zu beachten, daß die Löslichkeit dissoziierender Verbindungen durch den Überschuß einer Ionenart in der Lösung verringert wird und nur das Löslichkeitsprodukt konstant bleibt. Im folgenden untersucht man daher nicht die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit sondern die des Löslichkeitsprodukts. Zur Vereinfachung wird mit den Konzentrationen und nicht mit den Aktivitäten gearbeitet.

3.2.4.1 Ziele

Es sollen

- Lösungsprozesse als temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen und das Löslichkeitsprodukt als die den Gleichgewichtszustand beschreibende Größe erkannt werden,

- die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts untersucht und die Ergebnisse graphisch dargestellt werden,

- Lösungswärmen mit einfachen Mitteln bestimmt und ihre Abhängigkeit von der Konzentration der entstehenden Lösung und der Hydratisierung der Salze erkannt werden,

- über Kreisprozesse Hydratationswärmen ermittelt werden,

- eine Beziehung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Lösungsgleichgewichten erarbeitet werden.

3.2.4.2 Gedankengang

Versuch	Auswertung
Qualitative Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit eines Stoffes	→ Lösungsprozesse als temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen
	←

Versuch	Auswertung
Beeinflussung der Löslichkeit dissozierender Verbindungen durch gleichionige Zusätze	Das Löslichkeitsprodukt als Größe, die die Lage des Gleichgewichts beschreibt
Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von Stoffen bei verschiedenen Temperaturen	Graphische Darstellung der Ergebnisse, Vergleich mit Dampfdruckkurven, Entwicklung der Beziehung $\ln k_L = A - B \cdot 1/T$
Experimentelle Ermittlung von Lösungswärmen	Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Hydratisierung der Salze und der Konzentration der entstehenden Lösung, indirekte Bestimmung von Hydratationswärmen über Kreisprozesse Erarbeitung der Beziehung $\ln k_L = A - \Delta_V H/R \cdot T$, die die Temperaturabhängigkeit des Lösungsgleichgewichts beschreibt

3.2.4.3 Durchführung

3.2.4.3.1 Der Lösungsprozeß als Gleichgewichtsreaktion

Ein einfacher Versuch zeigt, daß Lösungsprozesse temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen sind.

Versuch 3.2.4/1

Geräte und Chemikalien:

Reagenzglas, Reagenzglasklammer

Bunsenbrenner

Bleichlorid oder Bleinitrat und verdünnter Salzsäure

Kaliumjodid

Wasser

In ein Reagenzglas wird Wasser und eine Spatelspitze Bleichlorid gegeben. Wenn die Verbindung im Labor nicht vorhanden ist, löst man etwas Bleinitrat und gibt solange verdünnte Salzsäure hinzu, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Beim Erhitzen über der Bunsenbrennerflamme wird die Trübung der Lösung durch den Niederschlag zunehmend schwächer, bis in der Nähe des Siedepunkts das gesamte Bleichlorid in Lösung geht. Kühlt sich die Lösung ab, so fällt das Bleichlorid wieder aus. Der Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden. Durch Zugabe einiger Tropfen einer Kaliumjodidlösung läßt sich zeigen, daß auch bei tiefen Temperaturen ein Teil des Bleichlorids gelöst ist: Es fällt noch schwerer lösliches Bleijodid aus.

Zur Beschreibung der Gleichgewichtslage bietet sich zunächst die Sättigungskonzentration des gelösten Stoffes an. Ein Versuch zeigt jedoch, daß die Verwendung dieser Größe bei dissoziierenden Verbindungen nicht sinnvoll ist.

Versuch 3.2.4/2

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (200 ml)
Meßzylinder (100 ml)
0,5 M $CaCl_2$-Lösung
1 M NaOH-Lösung

In das Becherglas werden 100 ml Wasser, 20 ml 0,5 molare Calziumchloridlösung und 20 ml 1 molare Natronlauge gegeben. Man rührt um und läßt den entstehenden Niederschlag von Calziumhydroxid sich absetzen. Gibt man anschließend weitere 20 ml Natronlauge hinzu, so fällt erneut Calziumhydroxid aus.

Die Löslichkeit des Calziumhydroxids wird durch einen Überschuß einer der beiden Ionenarten in der Lösung verringert. Die Sättigungskonzentration ist somit kein geeignetes Maß für die Gleichgewichtslage. Es ist eine Größe zu finden, die - wie der Dampfdruck - ausschließlich temperaturabhängig ist. Eine solche Größe ist das Löslichkeitsprodukt. Führt man den obigen Versuch quantitativ durch (längere Versuchsdauer, Bestimmung der Ionenkonzentrationen durch Titration), so läßt sich die Unabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts von den Konzentrationsverhältnissen experimentell zeigen.

3.2.4.3.2 Die Temperaturabhängigkeit von Lösungsgleichgewichten

Beim Lösen eines Feststoffes stellt sich das Gleichgewicht zwischen der gelösten und festen Phase nur langsam ein. Um die Experimente in einer auch für Schulversuche annehmbaren Zeit durchführen zu können, wird ein anderer Weg beschritten. Die Verbindungen werden aus wässrigen Lösungen ausgefällt und die Konzentration des in Lösung verbliebenen Anteils nach dem Absetzen des Niederschlags durch Titration bestimmt. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß Fremdionen in der Lösung vorliegen und die Aktivitäten beeinflussen.

Im folgenden wird die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts k_L von Calzium- und Bariumhydroxid untersucht. Da die Dissoziation der Verbindungen nach

$$X(OH)_{2_{fest}} \rightleftharpoons X^{2+}_{aq.} + 2\ OH^-_{aq.}$$

verläuft, ist

$$k_L = c_{X^{2+}} \cdot c^2_{OH^-}.$$

Calziumhydroxid ist eine relativ schwerlösliche Verbindung, so daß aufgrund der Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizenten kein großer Fehler zu erwarten ist. Bariumhydroxid wurde trotz der bei höheren Temperaturen guten Löslichkeit ausgewählt, da sich der Versuch mit dieser Verbindung ebenso einfach durchführen und auswerten läßt und die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur hier entgegengesetzt verläuft.

Versuch 3.2.4/3

Geräte und Chemikalien:

Wasserbad mit thermostatgeregelter Heizung (z.B. Lauda Thermo Boy Type B 1)

Thermometer (Meßbereich 0 - 100 °C)

Reaktionskolben (200 ml Meßkolben)

Bürette (50 ml)

Vollpipetten (100, 25, 20 ml)

Weithals-Erlenmeyerkolben für die Titration

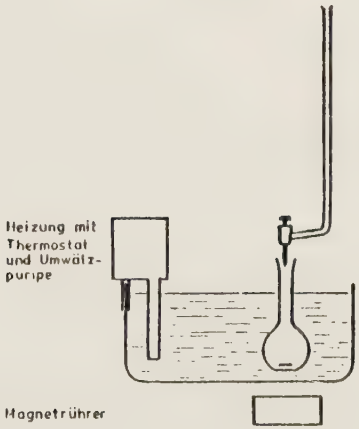
Magnetrührer, Rührstab

0,5 M $CaCl_2$-Lsg., 1 M NaOH-Lsg.,

0,05 M Salzsäure, Methylrotlösung

destilliertes Wasser

Versuchsaufbau:



In den Reaktionskolben werden 100 ml Wasser und 20 ml 1 molare Natronlauge vorgelegt. Nach Einschalten des Rührers

und Einstellung der gewünschten Temperatur läßt man aus der Bürette langsam 20 ml 0,5 molare Calziumchloridlösung hinzutropfen. Dies dauert etwa 10 Minuten, die Temperatur im Kolben bleibt nahezu konstant. Man läßt weitere 10 Minuten rühren und den Niederschlag sich absetzen. Dazu werden noch einmal 10 Minuten benötigt, so daß mit einer Versuchsdauer von insgesamt einer halben Stunde zu rechnen ist. Anschließend entnimmt man dem Kolben 25 ml der überstehenden Lösung und titriert mit 0,05 molarer Salzsäure gegen Methylrot als Indikator.

Auswertung: Calzium- und Hydroxidionen liegen in dem der Verbindung $Ca(OH)_2$ gemäßen stöchiometrischen Verhältnis vor. Bei der Titration einer 25 ml Probe entspricht 1 ml verbrauchte 0,05 molare Salzsäure einer Hydroxidionenkonzentration von 0,05 mmol/25 ml bzw. 2 mmol/l. Dies bedeutet eine Konzentration von 1 mmol Calziumionen/l.

Der Versuch wird bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 85 ^{o}C durchgeführt. Zusätzlich kann in einem Bad mit Eiswasser ein Wert für 0 ^{o}C ermittelt werden.

Versuch 3.2.4/4

Geräte und Chemikalien:

Geräte und Versuchsaufbau
siehe Versuch 3.2.4/3

1 M Bariumchloridlösung

4 M Natronlauge

0,2 M Salzsäure

Methylrotlösung

destilliertes Wasser

In den Reaktionskolben werden 20 ml 4 molare Natronlauge und beim Arbeiten im Temperaturbereich bis 35 ^{o}C zusätzlich 20 ml Wasser gegeben. Geschieht letzteres nicht, so fällt

bei der Zugabe von Bariumchlorid im unteren Temperaturbereich soviel Bariumhydroxid* aus, daß die überstehende Lösung nicht mehr abpipettiert werden kann. Wird dagegen oberhalb von 35 °C mit der verdünnten Ausgangslösung gearbeitet, so bleibt infolge des starken Anstiegs der Löslichkeit das gesamte Bariumhydroxid in Lösung. Nach Einstellung der gewünschten Temperatur läßt man aus der Bürette langsam 40 ml 1 molare Bariumchloridlösung unter Rühren hinzutropfen. Der weitere zeitliche Ablauf entspricht dem vorhergehenden Versuch. Zum Schluß entnimmt man dem Kolben 10 ml der überstehenden Lösung und titriert mit 0,2 molarer Salzsäure gegen Methylrot als Indikator.

Auswertung: Barium- und Hydroxidionen liegen in dem der Verbindung $Ba(OH)_2$ gemäßen stöchiometrischen Verhältnis vor. Bei der Titration einer 10 ml Probe entspricht 1 ml verbrauchte 0,2 molare Salzsäure einer Hydroxidionenkonzentration von 0,2 mmol/10 ml bzw. 20 mmol/l. Dies bedeutet eine Konzentration von 10 mmol Bariumionen/l.

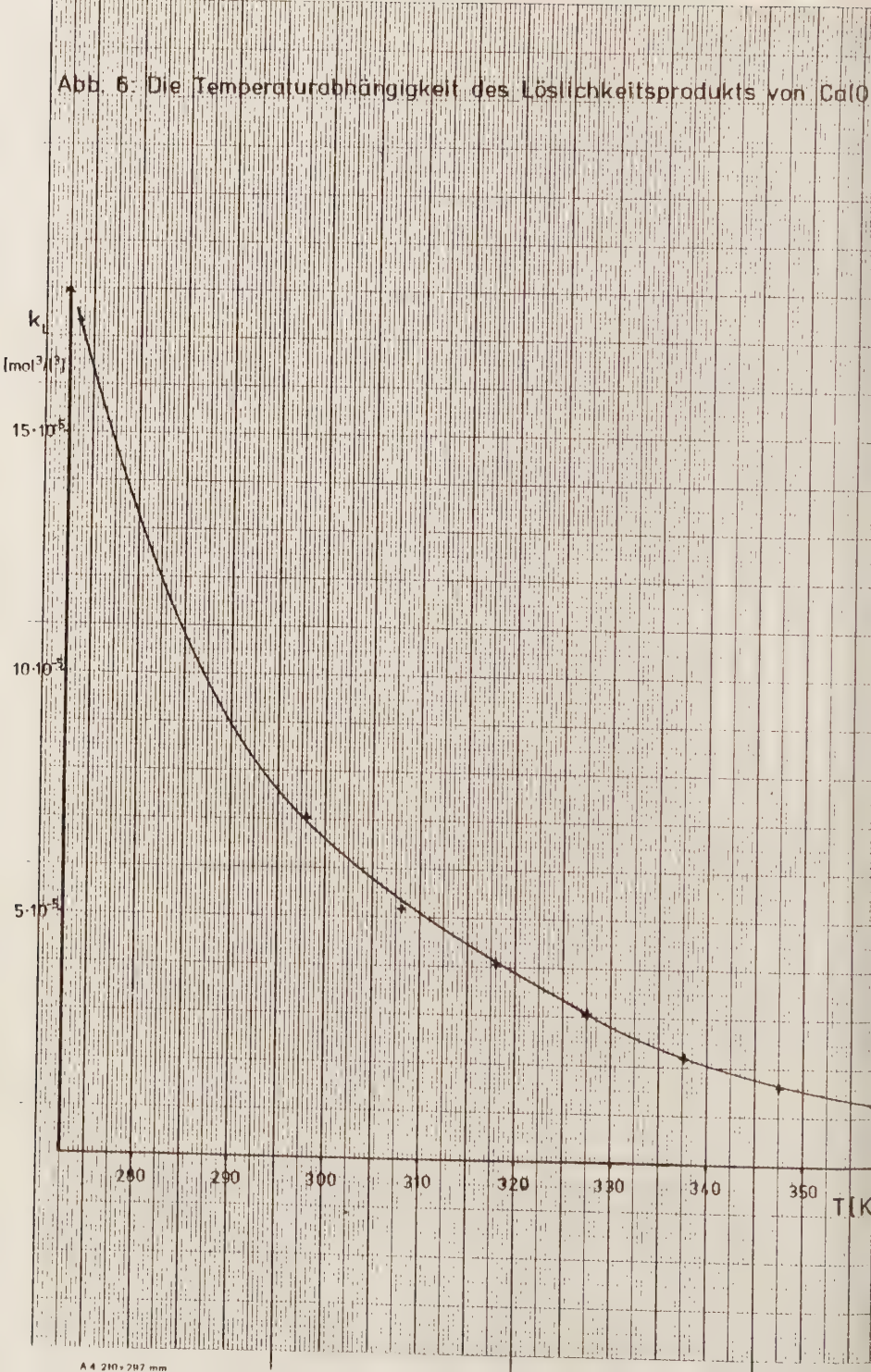
Der Versuch wird bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 45 °C durchgeführt. Bei 0 °C erzielte man keine befriedigenden Ergebnisse, da sich der Niederschlag auch nach Stunden noch nicht vollständig abgesetzt hatte. Bei Temperaturen über 50 °C ist die Löslichkeit von Bariumhydroxid so groß, daß kein Niederschlag mehr ausfällt.

Trägt man die aus den Versuchsergebnissen resultierenden Löslichkeitsprodukte gegen die Temperaturen auf, so gelangt man zu den Abbildungen 6 und 7 auf den folgenden Seiten.

---

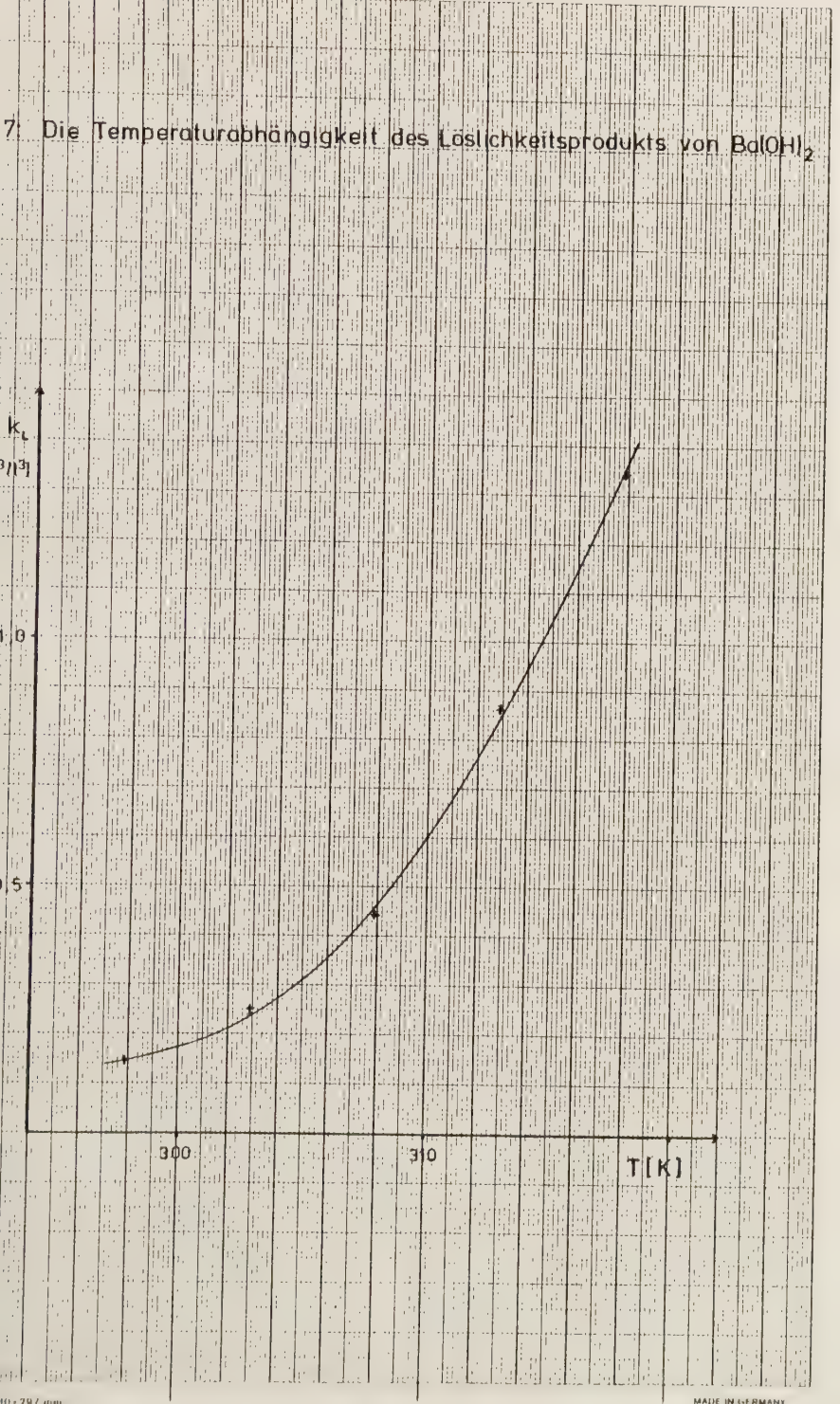
*es fällt das Hydrat $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ aus, das mit der Lösung im Gleichgewicht steht

Abb. 6. Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts von CaO



A4 210×297 mm

7: Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts von $Ba(OH)_2$



Beim Vergleich mit den Dampfdruckkurven (Abb. 1 und 2) fällt auf, daß die Löslichkeit von Stoffen mit der Temperatur sowohl zu- als auch abnehmen kann, während der Dampfdruck bei allen Flüssigkeiten mit der Temperatur ansteigt. Zur weiteren Auswertung der Ergebnisse ist die Funktion zu suchen, die die Kurven mathematisch beschreibt. Man geht in gleicher Weise wie bei der Untersuchung der Verdampfungsgleichgewichte vor und trägt die die Gleichgewichtslage beschreibende Größe (Löslichkeitsprodukt) gegen die reziproken Werte der absoluten Temperatur auf. Die Ergebnisse führen zu den Abbildungen 8 und 9 auf den Seiten 123 und 124. Die resultierenden Geraden lassen sich durch die Funktion

$$\ln k_L = A - B \cdot \frac{1}{T}$$

beschreiben. Die Beziehung ist mit dem für die Temperaturabhängigkeit von Verdampfungsgleichgewichten erarbeiteten Zusammenhang

$$\ln p = A - \frac{\Delta_V H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

zu vergleichen.

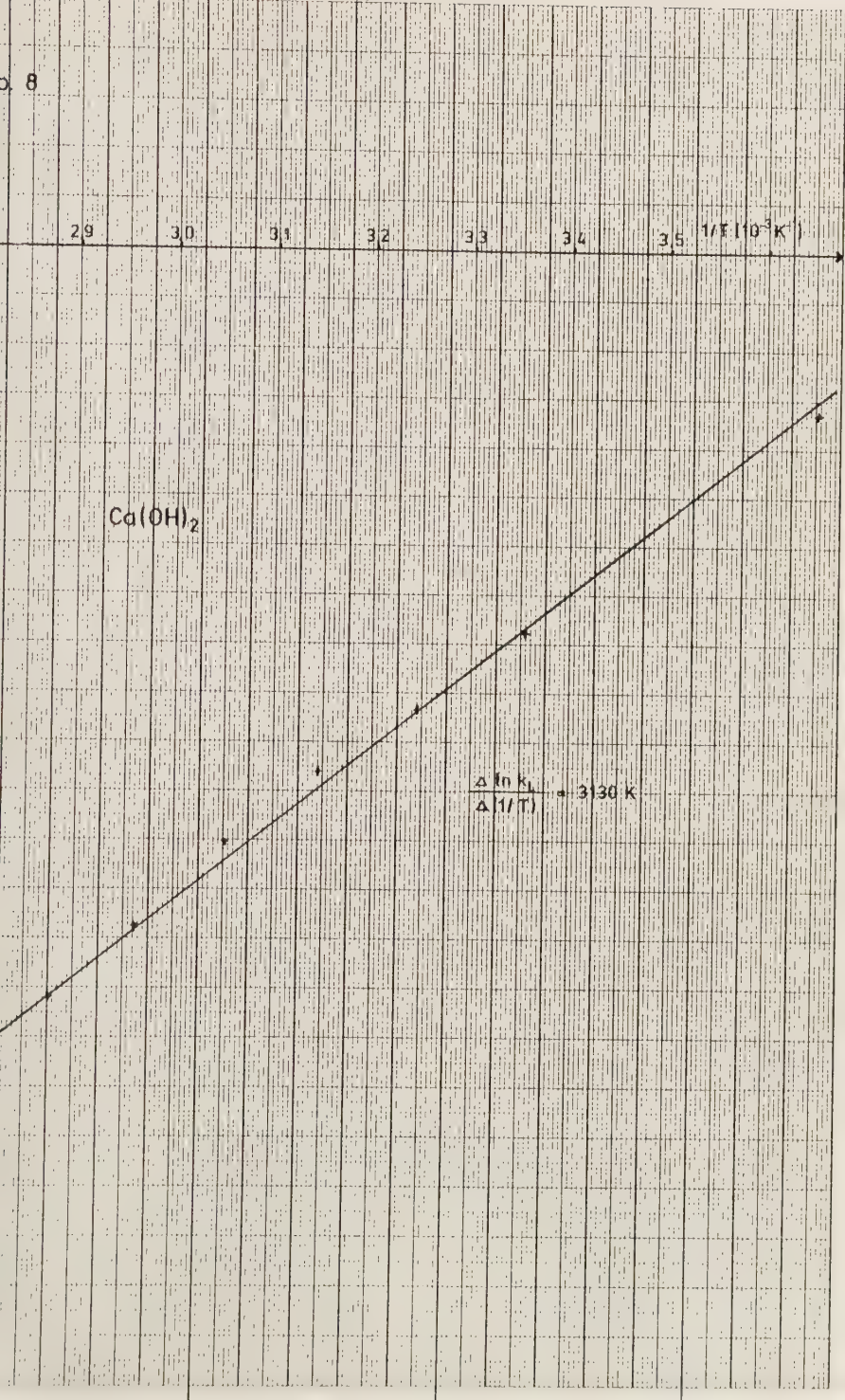
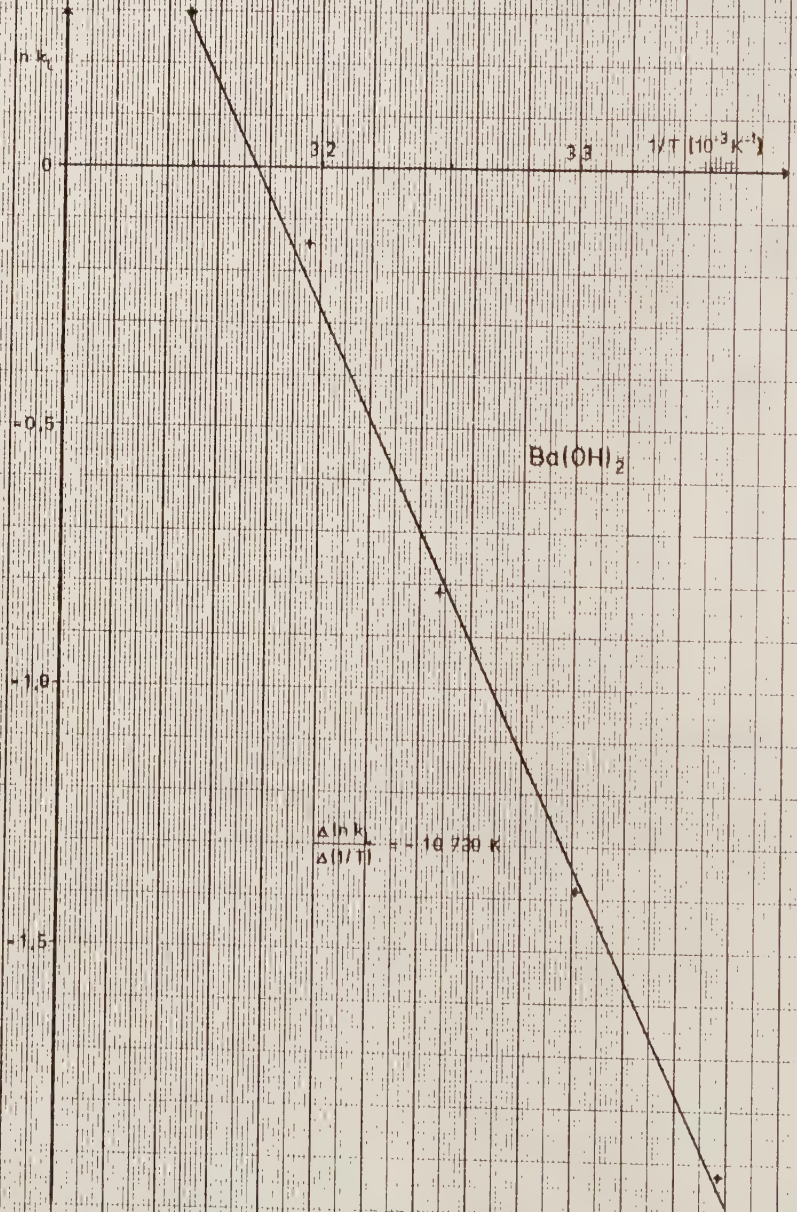

2,9
3,0
3,1
3,2
3,3
3,4
3,5
1/T [10⁻³ K⁻¹]
Ca(OH)₂
Δ ln k₁ / Δ (1/T) = 3130 K

Abb. 9



3.2.4.3.3 Die Lösungswärme

Im Verlauf der Lösungsprozesse tauschen die Systeme Energie mit der Umgebung aus. Welche Faktoren beeinflussen die Höhe der Lösungswärme?

Die Lösungswärme als Energie zum Aufbrechen des Kristallgitters

Ein einführender Versuch (vgl. 15/171 ff) weist auf den Ursprung der umgesetzten Energie und zeigt die Reversibilität der Vorgänge.

Versuch 3.2.4/5

Geräte und Chemikalien:

- 2 Reagenzgläser
- Reagenzglasklammer
- Bunsenbrenner
- ggf. Thermometer
- Natriumthiosulfat-5-Hydrat
- Wasser

In einem Reagenzglas wird etwas Natriumthiosulfat-5-Hydrat gelöst. Man fühlt bzw. mißt eine deutliche Abkühlung. In einem zweiten Reagenzglas stellt man eine in der Hitze gesättigte Lösung des Salzes her. Sobald das System auf Raumtemperatur abgekühlt ist, gibt man zu der nun übersättigten Lösung einige Kristalle der Verbindung und schüttelt kräftig. Unter starker Wärmeentwicklung fällt das Salz wieder aus.

Beim Lösen des Natriumthiosulfats wird der Umgebung zum Brechen der Bindungen zwischen den Teilchen Energie entzogen. Werden die Bindungen beim Auskristallisieren des Salzes zurückgebildet, so wird dieser Energiebetrag an die Umgebung zurückgegeben. Dasgleiche Verhalten zeigt sich beim Schmelzen und Erstarren von Stoffen.

Die Hydratation

Die bisherigen Überlegungen erklären nur positive Lösungswärmen. Um zu einem Verständnis exothermer Lösungsprozesse zu gelangen, werden von einigen Verbindungen in einer Versuchsreihe die Lösungswärmen der verschiedenen Hydrate ermittelt.

Versuch 3.2.4/6

Geräte und Chemikalien:

Trockenschrank
Magnetrührer, Magnetrührstab
Kunststoffbecher
Thermometer (1/10-grad Einteilung)
Meßzylinder (100 ml)
Waage
$Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$

Ein Teil der Salze wird im Trockenschrank vollständig oder partiell dehydratisiert. Die benötigten Temperaturen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

	- H_2O	- 5 H_2O	- 6 H_2O	- 7 H_2O	- 10 H_2O
$Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$					32,4[77]
$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$				200 (Ox)[25]	
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	116,6[77]	150[25]			
$CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$			110[25]		

Temperaturen in °C

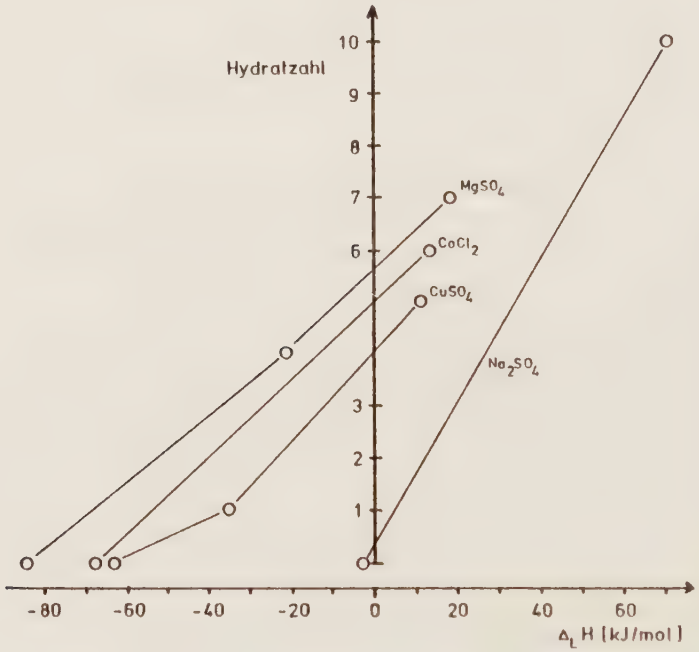
0,05 Mol von jedem Salz wird unter Rühren in 100 ml Wasser gelöst und die Temperaturänderung des Systems ermittelt. Für die Lösungswärme gilt

$$\Delta_L H = \frac{m \cdot c_p \cdot (T_A - T_E)}{n},$$

wobei c_p die spezifische Wärme (≈ 4,2 J/g·K), m die Masse der Lösung (≈ Masse Wasser), n die Molzahl des gelösten Stoffes, T_A die Anfangs- und T_E die Endtemperatur ist. Versuchsergebnisse:

	Einwaage [g]	davon Wasser [g]	$\Delta_L H$ [kJ/mol]	$\Delta_L H$ (Lit.)
Na_2SO_4	7,10	-	- 2,9	- 1,9[77]
$Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$	16,11	9,0	70,3	78,7[77]
$MgSO_4$				- 84,5[25]
$MgSO_4 \cdot 4\ H_2O$				- 21,3[25]
$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$	12,32	6,3	13,8	13,2[25]
$CuSO_4$	7,98	-	- 63,2	- 66,2[66]
$CuSO_4 \cdot H_2O$	8,88	0,9	- 35,6	- 38,9[77]
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	12,48	4,5	10,9	11,3[77]
$CoCl_2$	6,49	-	- 67,8	- 76,6[25]
$CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$	11,90	5,4	13,3	12,0[25]

Die experimentell ermittelten Lösungswärmen werden in Abhängigkeit zum Wassergehalt des Salzes aufgetragen:



Beim Magnesiumsulfat griff man zum Teil auf die Literaturwerte zurück. Der Graphik läßt sich folgendes entnehmen:

(1) Die wasserfreien Formen der Salze zeichnen sich durch eine negative Lösungswärme aus, d.h. die Systeme geben beim Lösen Energie an die Umgebung ab.

(2) Mit zunehmendem Wassergehalt der Salze wird die Energieabgabe beim Lösen geringer.

(3) Die gesättigten Hydrate sind durch eine positive Lösungswärme gekennzeichnet, d.h. die Systeme nehmen beim Lösen Energie aus der Umgebung auf.

Ein weiterer Versuch schließt sich an.

Versuch 3.2.4/7

Geräte und Chemikalien:

Reagenzglas
Reagenzglasklammer
Bunsenbrenner
ggf. Thermometer
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$
Wasser

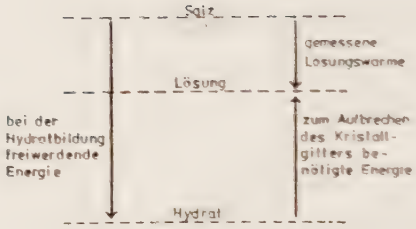
Etwas Kupfersulfat-5-Hydrat wird im Reagenzglas solange erhitzt, bis die blaue Farbe der Kristalle verschwindet. Nach dem Abkühlen gibt man zu dem nun wasserfreien Kupfersulfat tropfenweise Wasser. Dabei erwärmt sich das System ohne daß das Salz feucht wird oder sich löst. Gleichzeitig bildet sich die ursprüngliche blaue Farbe der Kristalle zurück. Sobald bei einem Überschuß an Wasser der Lösungsvorgang einsetzt, sinkt die Temperatur.

Zwei verschiedene Prozesse wurden beobachtet:

(1) Das Salz reagiert mit dem Wasser zu einem Hydrat (exotherme Reaktion, das System gibt Energie an die Umgebung ab).

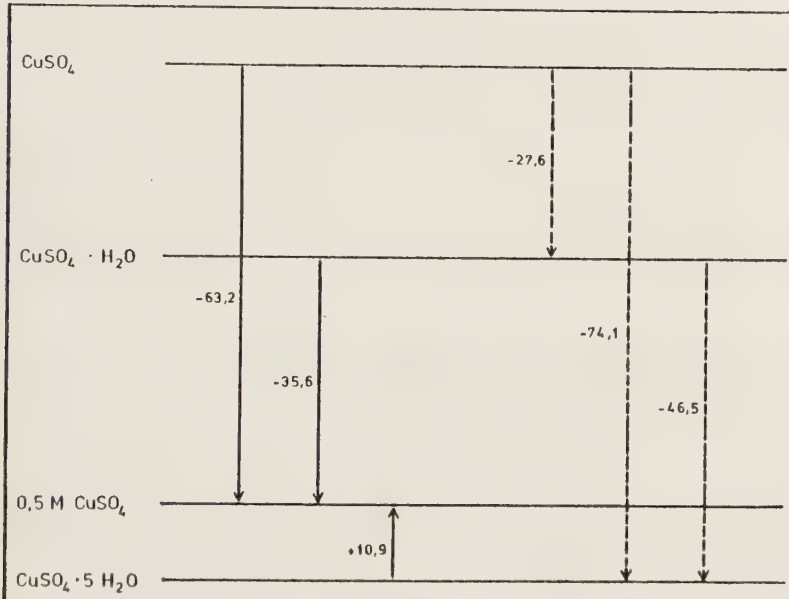
(2) Das Salz wird gelöst, d.h. die Bindungen im Kristallgitter werden gebrochen (endotherme Reaktion, das System nimmt Energie aus der Umgebung auf).

Findet man für ein Salz eine negative Lösungswärme, so wird bei der Hydratation mehr Energie frei, als zum Brechen der Bindungen im Kristallgitter erforderlich ist:



Der Betrag der Lösungswärme hängt vom Verhältnis der Gitterenergie zur bei der Hydratation freiwerdenden Energie ab. Sind die Salze schon zu einem gewissen Grad hydratisiert, so ist der Gewinn an Hydratationswärme kleiner und die Lösungswärme geringer. Auf der Grundlage des Energieerhaltungssatzes lassen sich aus den experimentell ermittelten Lösungswärmen die Hydratationswärmen für die verschiedenen Hydrate eines Salzes ermitteln. Mit Abbildung 10 auf der folgenden Seite wird dies am Beispiel des Kupfersulfats gezeigt. Der Darstellung liegen die in Versuch 3.2.4.6 ermittelten Lösungswärmen zugrunde.

Abb. 10: Die Bestimmung von Hydratationswärmen



$CuSO_4 + H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot H_2O \quad \Delta H = -27{,}6$ kJ/mol (Lit. -27,2)

$CuSO_4 + 5\,H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5\,H_2O \quad \Delta H = -74{,}1$ kJ/mol (Lit. -77,4)

$CuSO_4 \cdot H_2O + 4\,H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5\,H_2O \quad \Delta H = -46{,}5$ kJ/mol (Lit. -50,2)

Im geschlossenen System die Temperaturabhängigkeit und Reversibilität der Hydratisierung fester Stoffe zu demonstrieren, ist umständlich. Ein einfacher Versuch (52) zeigt die Hydratation von Kobaltionen in alkoholischer Lösung.

$$\underset{\text{rosa}}{Co[(H_2O)_6]^{2+}} \underset{\text{Abkühlen}}{\overset{\text{Erhitzen}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{blau}}{Co^{2+}} + 6\ H_2O$$

Man sieht, daß sich auch hier ein temperaturabhängiges Gleichgewicht einstellt.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Lösungswärme

Versuch 3.2.4/8

Geräte und Chemikalien:

Magnetrührer mit Rührstab
2 Bechergläser (50 ml)
Meßzylinder (25 ml)
Waage, Thermometer
Natriumhydroxidplätzchen
Wasser

Je 10 g Natriumhydroxid wird unter Rühren in 20 und 25 ml Wasser gelöst und die Temperaturänderung des jeweiligen Systems gemessen. Sobald sich die Lösungen auf Raumtemperatur abgekühlt haben, gibt man weitere 5 ml Wasser hinzu und stellt erneut die Temperaturänderungen fest. Schließlich wird in das erste Becherglas, das nun 25 ml Lösung enthält, noch einmal 5 ml Wasser gegeben und die Temperaturerhöhung ermittelt.

Für die bei den Lösungs- und Verdünnungsprozessen mit der Umgebung ausgetauschte Energie gilt:

$$\Delta q = m \cdot c_p \cdot (T_A - T_E)$$

T_A = Anfangstemperatur
T_E = Endtemperatur

Da die Werte nur untereinander verglichen werden, kann trotz der hohen Konzentrationen vereinfachend für m die Masse und c_p die spezifische Wärme des Wassers eingesetzt werden. Die Wärmekapazität der Reaktionsgefäße (Bechergläser) bleibt unberücksichtigt.

Man führte jeweils vier Messungen durch und kam zu folgenden Ergebnissen:

	Δq [kJ]	+ 5 ml Wasser (→25 ml Lsg.)	+ 5 ml Wasser (→30 ml Lsg.)
		Δq [kJ]	Δq [kJ]
10 g NaOH in 20 ml Wasser	- 5,96	- 0,58	- 0,25
	- 5,92	- 0,58	- 0,32
	- 5,92	- 0,58	- 0,32
	- 5,84	- 0,63	- 0,25
10 g NaOH in 25 ml Wasser	- 6,77	-	- 0,32
	- 6,77	-	- 0,25
	- 6,72	-	- 0,25
	- 6,61	-	- 0,25

Die Werte zeigen die Konzentrationsabhängigkeit der Lösungswärme. Die Zunahme der Lösungswärme bei abnehmenden Konzentrationen läßt sich mit der dann stärkeren Hydratation erklären. Dies bedeutet, daß im vorhergehenden Abschnitt nie die ganze Hydratationswärme erfaßt wurde, da die Hydratation der bereits gelösten Partikel

keine Berücksichtigung fand.

Lösungswärmen sind meist als Enthalpieunterschied zwischen dem Feststoff und seiner Lösung in unendlicher Verdünnung definiert. Der Unterschied zu konzentrierten Lösungen liegt dann in der Verdünnungswärme.

3.2.4.3.4 Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts schwerlöslicher Salze

Die in 3.2.4.3.2 hergeleitete Beziehung

$$\ln k_L = A - B \cdot \frac{1}{T} \qquad (I)$$

wird mit dem in 3.2.3 erarbeiteten Zusammenhang

$$\ln p = A - \frac{\Delta_V H}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (II)$$

für die Temperaturabhängigkeit von Verdampfungsgleichgewichten verglichen. Die Ähnlichkeit der Funktionen führt zu der Frage, ob sich der Gradient B in (I) durch den Ausdruck $\Delta_L H/R$ ersetzen läßt. Ist dies der Fall, so erhält man

$$\ln k_L = A - \frac{\Delta_L H}{R} \cdot \frac{1}{T}, \qquad (III)$$

wobei $\Delta_l H$ die Lösungswärme und R die allgemeine Gaskonstante ist.

Den Geraden in Abbildung 8 und 9 (Seite 123/24) liegt die Funktion (I) zugrunde. Vergleicht man die Steigungen, so fällt deren unterschiedliche Richtung auf: für Calziumhydroxid resultiert ein positiver, für Bariumhydroxid ein negativer Wert. Dies würde - die Richtigkeit von (III) vorausgesetzt - für das erste System eine negative und für das zweite eine positive Lösungswärme bedeuten. In der Tat verläuft der Lösungsprozeß von Calziumhydroxid schwach exotherm, während beim Lösen des Hydrats $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ eine deutlich endotherme Reaktion zu beobachten ist. Die negative Lösungswärme des wasserfreien Bariumhydroxids ist mit der zunächst ablaufenden Hydratisierung der ungelösten Substanz zu erklären.

Schwierigkeiten bereiten die für ein System existierenden unterschiedlichen Lösungswärmen (s. Konzentrationsabhängigkeit). Die Unterschiede fallen fort, wenn man sich auf die Untersuchung sehr schwer löslicher Substanzen beschränkt. Gleichzeitig entfallen damit Fehler bei der Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizenten. Da sich die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts schwerlöslicher Salze in Schulversuchen schlecht ermitteln läßt, folgen Literaturwerte für zwei bekannte Verbindungen.

Verb.	k_L $[mol^2/l^2]$	ln k_L	T [K]	1/T [1/K]	$\frac{\Delta_l H}{T}$ $\left[\frac{kJ}{mol\ K}\right]$
AgCl	$0,21 \cdot 10^{-10}$	- 24,59	277,8	$3,600 \cdot 10^{-3}$	0,2358
	$0,37 \cdot 10^{-10}$	- 24,02	282,8	$3,536 \cdot 10^{-3}$	0,2316
	$1,56 \cdot 10^{-10}$	- 22,58	298,1	$3,355 \cdot 10^{-3}$	0,2197
	$13,2 \cdot 10^{-10}$	- 20,54	323,1	$3,095 \cdot 10^{-3}$	0,2027
	$215 \cdot 10^{-10}$	- 17,66	373,1	$2,680 \cdot 10^{-3}$	0,1755
$BaSO_4$	$0,87 \cdot 10^{-10}$	- 23,16	291,1	$3,435 \cdot 10^{-3}$	$6,657 \cdot 10^{-2}$
	$1,08 \cdot 10^{-10}$	- 22,95	298,1	$3,355 \cdot 10^{-3}$	$6,501 \cdot 10^{-2}$
	$1,98 \cdot 10^{-10}$	- 22,34	323,1	$3,095 \cdot 10^{-3}$	$5,998 \cdot 10^{-2}$

Die benötigten Daten wurden dem HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (25) entnommen, die Lösungswärmen aus Standardwerten berechnet.

Um den vermuteten Einfluß der Lösungswärme auf die Gleichgewichtslage zu überprüfen, geht man in gleicher Weise wie bei der Untersuchung der Verdampfungsgleichgewichte vor und trägt die die Gleichgewichtslage beschreibende Größe (k_L) gegen den Quotienten aus Enthalpieänderung und absoluter Temperatur auf. Die Abbildungen 11 und 12 zeigen auf den folgenden Seiten das Ergebnis.

Abb. 11

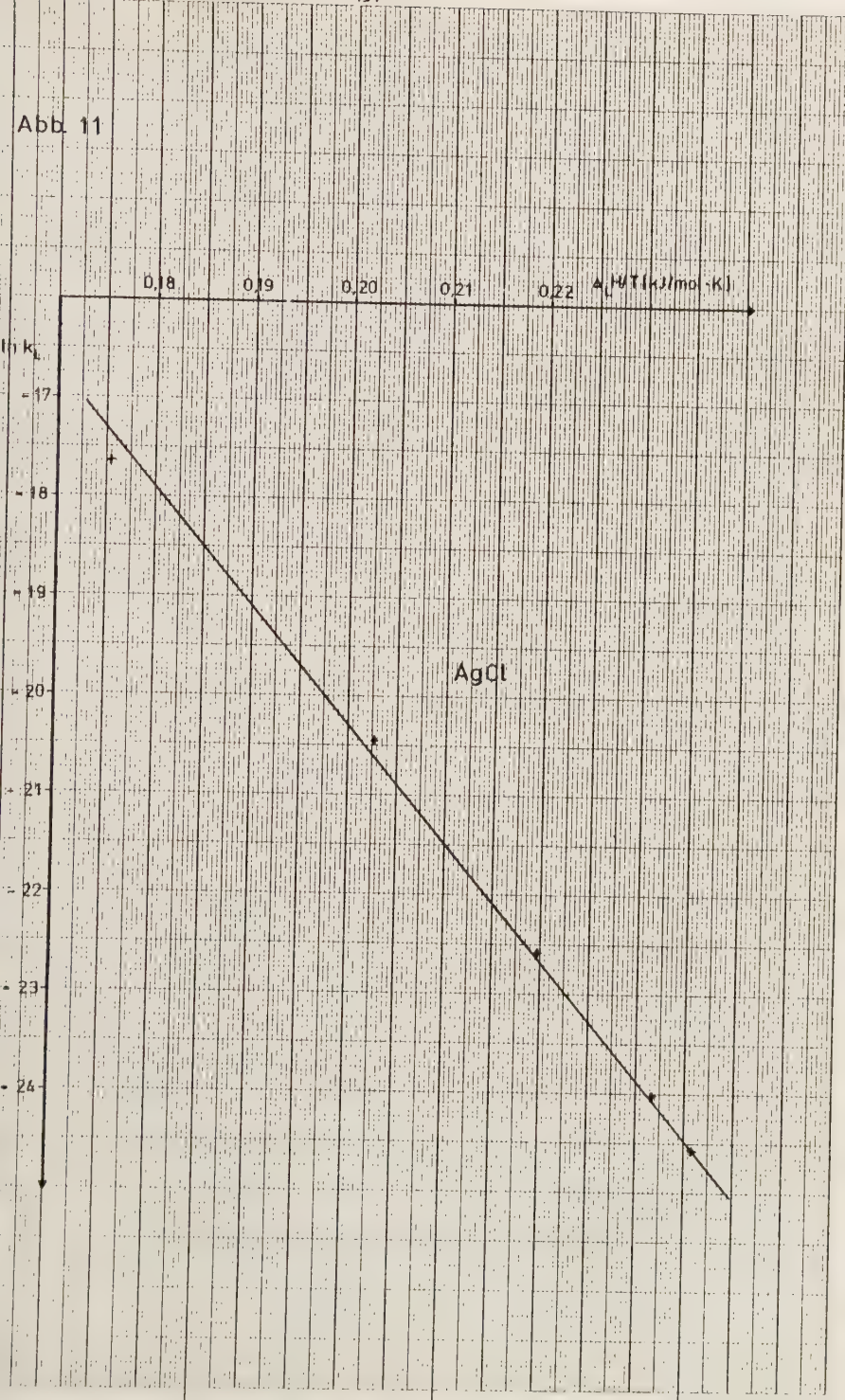
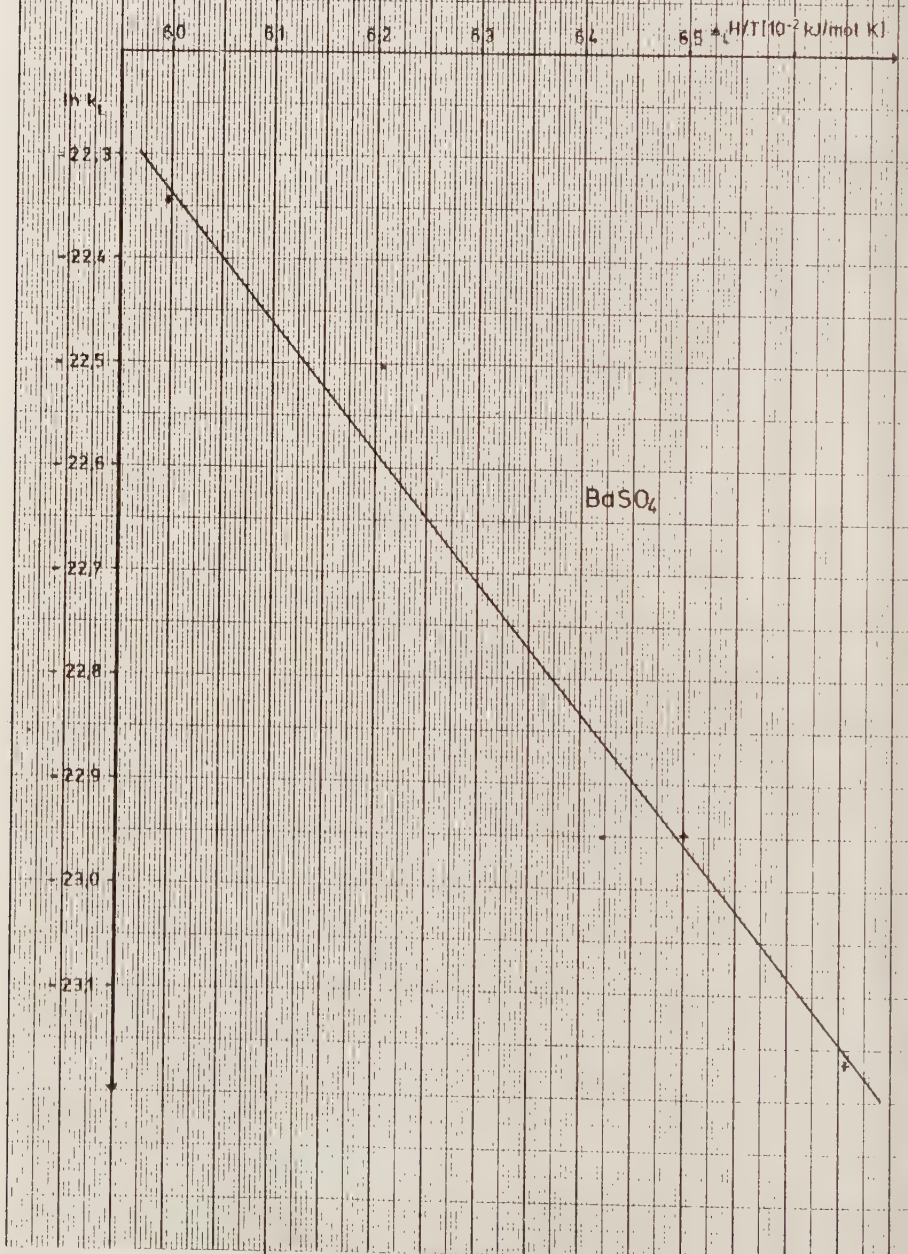

0,18
0,19
0,20
0,21
0,22
$\Delta_U H/T$ (kJ/mol·K)
ln k_L
-17
-18
-19
-20
-21
-22
-23
-24
AgCl

Abb. 12


6,0
6,1
6,2
6,3
6,4
6,5
$\Delta_t H/T$ [10^{-2} kJ/mol K]
ln k_t
-22,3
-22,4
-22,5
-22,6
-22,7
-22,8
-22,9
-23,0
-23,1
$BaSO_4$

Die Geraden sind durch annähernd gleiche Steigungen gekennzeichnet. Sie entsprechen den aus den Dampfdruckkurven (Abb. 5, Seite 108) resultierenden:

	$\frac{\Delta \ln k_L}{\Delta \ln p} / \frac{\Delta(\Delta_L H/T)}{\Delta(\Delta_V H/T)}$ [mol·K/kJ]	$\frac{\Delta(\Delta_L H/T)}{\Delta \ln k_L} / \frac{\Delta(\Delta_V H/T)}{\Delta \ln p}$ [kJ/mol·K]
AgCl	118	$8{,}4 \cdot 10^{-3}$
$BaSO_4$	124	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$
Wasser	123	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$
Äther	130	$7{,}7 \cdot 10^{-3}$
Aceton	125	$8{,}0 \cdot 10^{-3}$

Für die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsprodukts schwerlöslicher Salze gilt also

$$\ln k_L = A - \frac{\Delta_L H}{R} \cdot \frac{1}{T} .$$

Die Beziehung läßt sich auch auf leichter lösliche Verbindungen anwenden, wenn bei der Bestimmung von k_L die Aktivitätskoeffizenten berücksichtigt und für $\Delta_L H$ die letzte Lösungswärme eingesetzt werden. Sie ist die molare Lösungswärme im Gleichgewichtszustand und tritt beim Lösen eines Mols einer Substanz in einer großen Menge fast gesättigter Lösung auf. Bei schwerlöslichen Verbindungen fällt die letzte Lösungswärme wegen der kleinen Konzentrationen im Gleichgewichtszustand mit den anderen Lösungswärmen zusammen. Wendet man die oben hergeleitete Beziehung trotz dieser Einschränkung auf die beiden experimentell untersuchten

Systeme an, so ergeben sich Lösungswärmen von

$$- 25{,}9 \text{ kJ/mol für } Ca(OH)_2 \text{ und}$$
$$+ 89{,}0 \text{ kJ/mol für } Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O\ .$$

Demgegenüber lassen sich aus Standardwerten, entnommen dem HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (25), Lösungswärmen von

$$- 16{,}2 \text{ kJ/mol für } Ca(OH)_2 \text{ bzw.}$$
$$+ 60{,}1 \text{ kJ/mol für } Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$$

berechnen. Die Werte beziehen sich auf ideale 1 molare Lösungen bei 298 K.

3.2.4.4 Zusammenfassung

In gesättigten Lösungen existieren temperaturabhängige Konzentrationsgleichgewichte zwischen der Lösung und der ungelösten Substanz. Handelt es sich um dissozierende Verbindungen, so läßt sich bei niedrigen Konzentrationen die Lage des Gleichgewichts durch das Löslichkeitsprodukt k_L ausdrücken:

$$\ln k_L = A - \frac{\Delta_L H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Dem entspricht für Verdampfungsvorgänge die Beziehung

$$\ln p = A - \frac{\Delta_V H}{R} \cdot \frac{1}{T}\ ,$$

die dort die Gleichgewichtslage zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase beschreibt. A ist eine vom jeweiligen System abhängige Konstante.

3.2.5 Allgemeine Gleichgewichtsreaktionen

Es wird untersucht, ob sich die fÜr Verdampfungs- und Lösungsprozesse entwickelten Beziehungen verallgemeinern und auf andere Gleichgewichtsreaktionen anwenden lassen. Möglichkeiten der Einbeziehung der Elektrochemie in die Konzeption werden diskutiert.

3.2.5.1 Ziele

Es sollen

- die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten erkannt und experimentell untersucht werden,
- eine Beziehung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten erarbeitet werden,
- die Entropieänderung eines Systems als Änderung des des Ordnungsgrads verstanden werden,
- der Einfluß von Enthalpie- und Entropieänderungen auf die Gleichgewichtslage eines Systems diskutiert werden.

3.2.5.2 Gedankengang

Versuch	Auswertung
Die Verschiebung der Gleichgewichtslage eines Systems mit der Temperatur	
↓	
Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen	→ Graphische Darstellung der Ergebnisse, Vergleich mit Dampfdruck- und Löslichkeitskurven, Entwicklung der Beziehung $\ln k = A - B \cdot 1/T$
← Untersuchung der Energie, die bei chemischen Prozessen mit der Umgebung ausgetauscht wird	→ Entwicklung der Beziehung $\ln k = A - \Delta_R H/RT$, die die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage beschreibt; Diskussion der Achsenabschnitte, Interpretation von "A": $\ln k = \Delta_R S/R - \Delta_R H/RT$; die Gibbs-Helmholtz-Gleichung
← Experimentelle Bestimmung der Änderung der Enthalpie, freien Enthalpie, Entropie und der Gleichgewichtskonstanten eines Systems	

3.2.5.3 Durchführung

3.2.5.3.1 Die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten

Im Mittelpunkt des vorliegenden Abschnitts steht die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten. Ein für die Schule geeigneter Versuch sollte folgende Kriterien erfüllen:

(1) Schnelle Einstellung der Gleichgewichtslage

(2) Gleichgewichtskonstante um 1 ($\Delta G^{\circ} \simeq 0$) bei Raumtemperatur

(3) Deutliche Änderung der Gleichgewichtskonstanten im untersuchten Temperaturbereich

(4) Schnelle und einfache Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen ohne daß sich die Gleichgewichtslage verschiebt

(5) Chemische Umsetzung auf kleinem Raum, so daß die Versuchstemperatur leicht eingestellt und konstant gehalten werden kann

Es werden zwei Versuchsreihen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten beschrieben, die diesen Kriterien genügen.

Versuch 3.2.5/1

J.W. TURNER (75) berichtet über die experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten des Systems

$$PbSO_4 + 2\ J^- \rightleftharpoons PbJ_2 + 2\ SO_4^{2-} \ .$$

Darauf aufbauend wurde eine Versuchsreihe zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten erarbeitet. Durch die Wahl geeigneter Konzentrationen konnte die Reaktionszeit von einer Stunde auf 30 Minuten herabgesetzt werden.

Geräte und Chemikalien:

Wasserbad mit thermostatgeregelter Heizung (z.B. Lauda Thermo Boy)

Thermometer (1/10 grad-Einteilung

Reaktionskolben (100 ml Meßkolben)

Magnetrührer, Rührstab

Bürette (50 oder 25 ml)

Pipetten (10 und 50 ml)

Bleisulfat

0,1 M Natriumjodidlösung

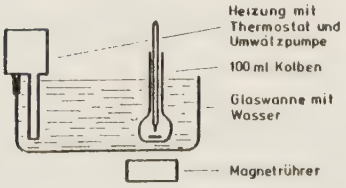
0,05 M Silbernitratlösung

verdünnte Essigsäure

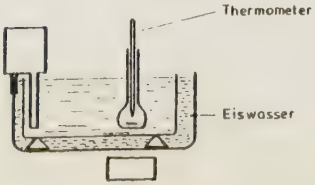
wäss. Eosinlösung (Fällungsindikator)

Versuchsaufbau:

Messungen oberhalb Raumtemperatur



Messungen unterhalb Raumtemperatur



Ein Vorversuch (Versuch 3.2.2/4) zeigt, daß die Gleichgewichtslage des Systems durch Temperaturänderungen beeinflußt wird. Man gibt dazu in ein Reagenzglas eine Spatelspitze weißes Bleisulfat und einige Milliliter der 0,1 molaren Natriumjodidlösung. Gelbes Bleijodid fällt aus. Erhitzt man das Reagenzglas, so hellt sich der Niederschlag zunehmend auf, bis er in der Nähe des Siedepunkts der überstehenden Lösung weiß wird. Das chemische Gleichgewicht liegt nun weit auf der Seite des Bleisulfats. Beim Abkühlen bildet sich die gelbe Farbe zurück, d.h. das Gleichgewicht verschiebt sich zum Bleijodid hin.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten gibt man 5 g Bleisulfat und 50 ml 0,1 molare Natriumjodidlösung in den Reaktionskolben und läßt 30 Minuten lang rühren. Nach dem Abschalten des Rührers werden 2 x 10 ml der überstehenden Lösung abpipettiert und mit verdünnter Essigsäure leicht angesäuert. Man gibt je drei Tropfen Eosinlösung hinzu und titriert mit 0,05 molarer Silbernitratlösung bis zum Umschlag des Indikators.

Auswertung: Sofern immer $PbSO_4$ und PbJ_2 als feste Phasen zugegen sind, gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für die Gleichgewichtskonstante des Systems:

$$k_c = \frac{\left[SO_4^{2-}\right]_{Gl.}}{[J^-]^2_{Gl.}} = \frac{\frac{1}{2}\left([J^-]_{Start} - [J^-]_{Gl.}\right)}{[J^-]^2_{Gl.}}$$

$[J^-]_{Start}$ ist die Jodidkonzentration zu Beginn der Reaktion, $[J^-]_{Gl.}$ wird nach der Gleichgewichtseinstellung durch Titration bestimmt.

Der Versuch wird bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 50 °C durchgeführt.

Versuch 3.2.5/2

NUFFIELD O-LEVEL CHEMISTRY (54/353) bringt ein Experiment zur Untersuchung der Gleichgewichtslage des Systems

$$Ag^+ + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ag + Fe^{3+}$$

in neutraler Lösung. Infolge der raschen Oxidation der Fe^{2+}-Ionen durch den im Wasser gelösten Sauerstoff sowie den Luftsauerstoff gelangt man nicht zu quantitativ befriedigenden und reproduzierbaren Ergebnissen. Das bei der Reduktion entstehende Silber ist durch den schmutzigbraunen Niederschlag von $Fe(OH)_3$ kaum erkennbar. Im folgenden wird eine Versuchsreihe zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten dieses Systems in saurer Lösung beschrieben. Durch die Zugabe von Säure wird das Redoxpotential Fe^{2+}/Fe^{3+} soweit herabgesetzt, daß die Oxidation der Fe^{2+}-Ionen durch Sauerstoff keine Rolle mehr spielt. Die Säurekonzentration ist die Versuchsreihe hindurch konstant zu halten, da die Gleichgewichtskonstanten sonst nicht miteinander vergleichbar sind.

Geräte und Chemikalien:

Geräte und Versuchsaufbau nach Abbildung

Vollpipetten (25 und 50 ml)

Bürette (50 ml), Meßkolben (200 ml)

0,1 M Silbernitratlösung

0,05 M Kaliumdichromatlösung

Diphenylamin (0,2 g in 100 ml konz. Schwefelsäure)

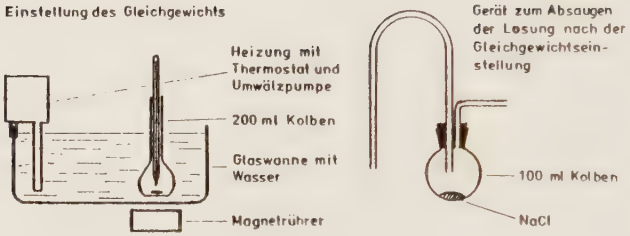
ca. 25 %ige Phosphorsäure

0,5 M Schwefelsäure

$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$, NaCl, NH_4SCN

verdünnte (ca. 2 molare) Schwefelsäure

Versuchsaufbau:



In einem 200 ml Meßkolben werden 5,56 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 100 ml 0,5 molarer Schwefelsäure gelöst. Der Kolben wird mit destilliertem Wasser bis zur 200 ml-Marke aufgefüllt und die Lösung mit Ammoniumrhodanid auf Fe^{3+} überprüft. Der Faktor der Lösung ist durch Titration einer 5 ml Probe mit 0,05 molarer Kaliumdichromatlösung gegen Diphenylamin als Indikator einzustellen.

In den Reaktionskolben werden 100 ml Wasser und 25 ml der Fe^{2+}-Ausgangslösung gegeben. Nach Einstellung einer konstanten Temperatur läßt man im Verlauf von 15 Minuten unter Rühren 10 ml 0,1 molare Silbernitratlösung hinzutropfen. Durch die langsame Zugabe wird ein lokales Überschreiten des Löslichkeitsprodukts von Silbersulfat vermieden. Anschließend setzt man das Thermometer wieder ein (die Temperatur sollte konstant geblieben sein), schaltet den Rührer aus und läßt die Lösung eine halbe Stunde stehen. Das entstandene, sehr fein verteilte metallische Silber setzt sich ab.

Zur Ermittlung der Ionenkonzentrationen saugt man über eine Brücke (s. Abb.) 80 bis 100 ml der überstehenden Lösung ab. Dabei werden die Silberionen als Silberchlorid ausgefällt, so daß sich das chemische Gleichgewicht nicht mehr verschieben kann. Man filtriert, versetzt 50 ml der Lösung mit 20 ml verdünnter Schwefelsäure, gibt 5 Tropfen Diphenylaminlösung hinzu und titriert mit 0,05 molarer Kaliumdichro-

matlösung bis zum Umschlag des Indikators nach Blauviolett. Sobald sich die Lösung tiefgrün färbt, gibt man 10 ml 25 %ige Phosphorsäure hinzu. Die Fe^{3+}-Ionen, die das Erkennen des Umschlags durch die gelbe Farbe ihrer Lösung erschweren, werden so gebunden. Am Äquivalenzpunkt darf die Zugabe eines weiteren Tropfen Dichromats keine merkliche Farbänderung bewirken.

Auswertung: Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für die Gleichgewichtskonstante des Systems:

$$k_c = \frac{[Fe^{3+}]_{Gl.}}{[Ag^+]_{Gl} \cdot [Fe^{2+}]_{Gl}}$$

$$= \frac{[Fe^{2+}]_{Start} - [Fe^{2+}]_{Gl.}}{([Ag^+]_{Start} - [Fe^{2+}]_{Start} + [Fe^{2+}]_{Gl.}) \cdot [Fe^{2+}]_{Gl.}}$$

$[Fe^{2+}]_{Start}$ und $[Ag^+]_{Start}$ sind die Anfangskonzentrationen und ergeben sich aus den eingesetzten Mengen. $[Fe^{2+}]_{Gl.}$ wird nach der Gleichgewichtseinstellung durch Titration bestimmt.

Der Versuch wird bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 50 °C durchgeführt.

Die Ergebnisse zu den Versuchen sind den Abbildungen 13 und 14 auf den folgenden Seiten zu entnehmen. Die Gleichgewichtskonstanten werden gegen die Temperaturen aufgetragen.

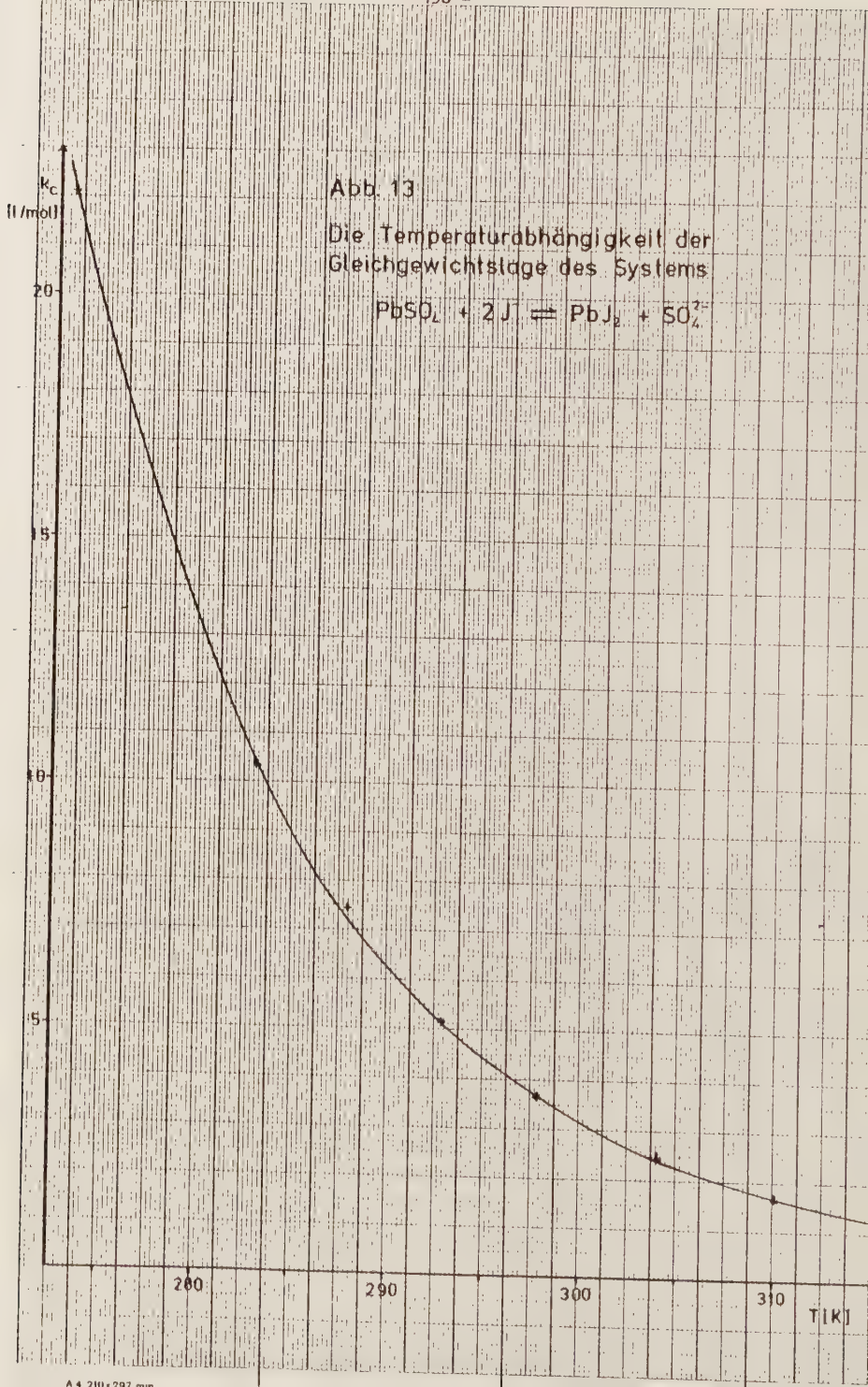


Abb. 13

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage des Systems

$$PbSO_4 + 2J^- \rightleftharpoons PbJ_2 + SO_4^{2-}$$

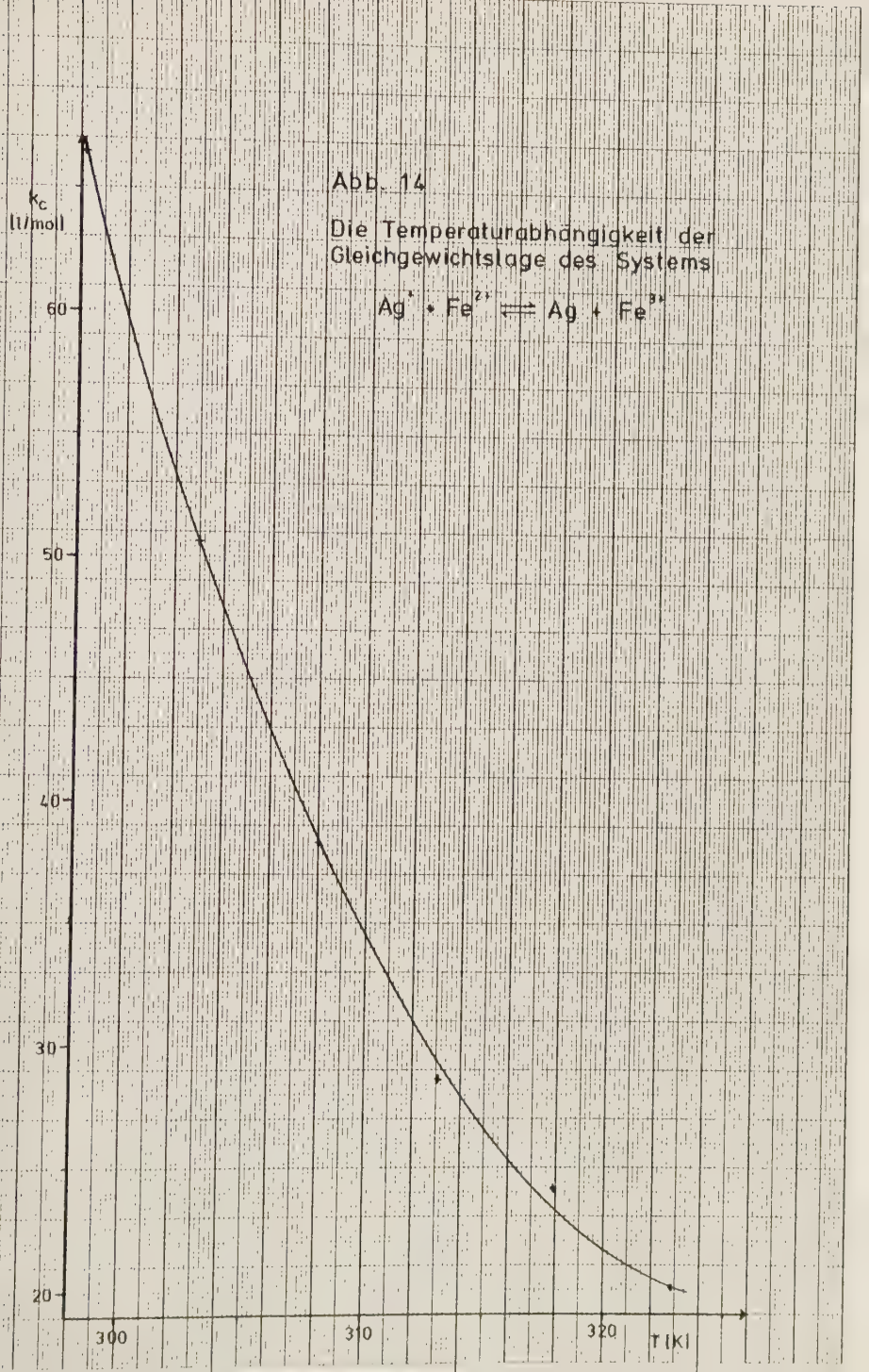


Abb. 14
Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage des Systems
$Ag^{+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ag + Fe^{3+}$
K_C [l/mol]
60
50
40
30
20
300
310
320
T [K]

Es wird ein Zusammenhang gesucht, der die experimentell gefundene Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur mathematisch ausdrückt. Man geht in gleicher Weise wie bei der Untersuchung der Verdampfungs- und Lösungsgleichgewichte vor und trägt die die Gleichgewichtslage beschreibende Größe (k_c) gegen die reziproken Werte der absoluten Temperatur auf. Legt man die Versuchsergebnisse zugrunde, so gelangt man zu Abbildung 15 auf der folgenden Seite und erhält Geraden, die sich durch die Funktion

$$\ln k_c = A - B \cdot \frac{1}{T}$$

beschreiben lassen. Der Zusammenhang ist mit den für die Temperaturabhängigkeit von Verdampfungs- und Lösungsgleichgewichten erarbeiteten Beziehungen

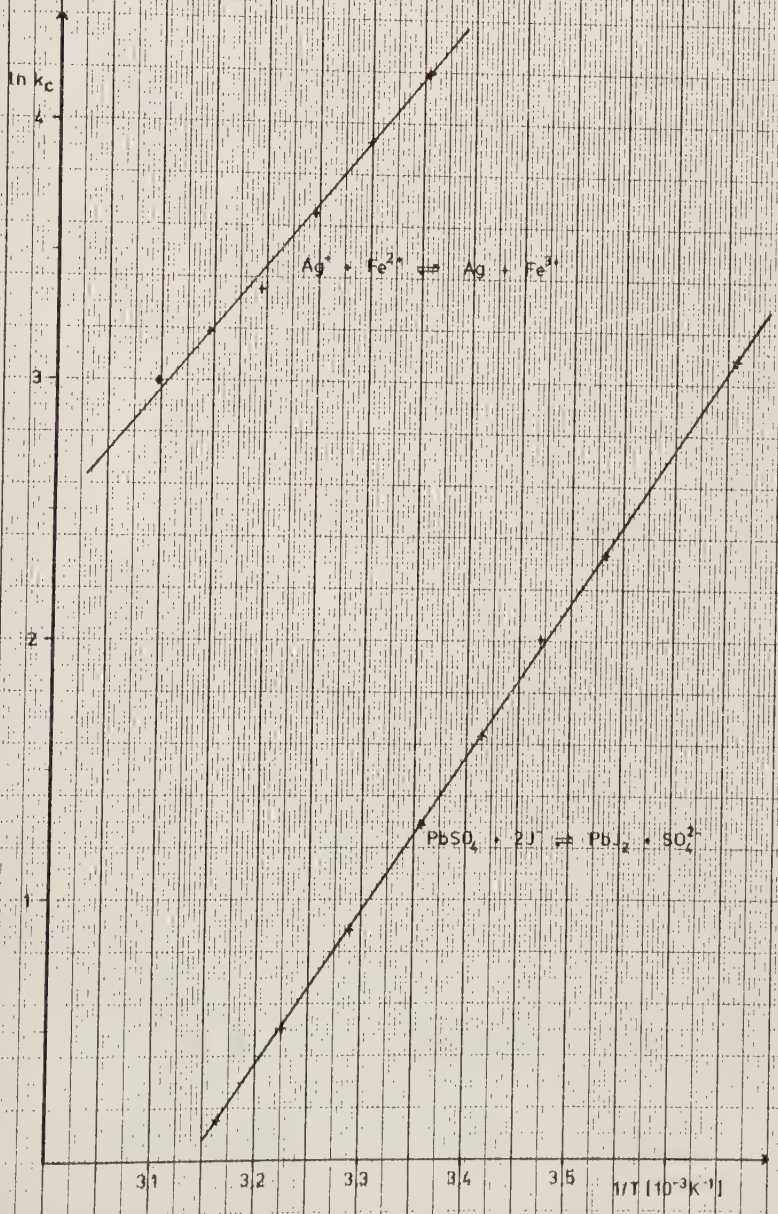
$$\ln p = A - \frac{\Delta_V H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

und

$$\ln k_L = A - \frac{\Delta_L H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

zu vergleichen.

Abb. 15


ln k_c
4
3
2
1
$Ag^+ + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ag + Fe^{3+}$
$PbSO_4 + 2J^- \rightleftharpoons PbJ_2 + SO_4^{2-}$
3,1
3,2
3,3
3,4
3,5
1/T [$10^{-3} K^{-1}$]

3.2.5.3.2 Die elektrochemische Zelle im Gleichgewichtszustand

Ausgangspunkt für eine Einbeziehung der Elektrochemie in die Konzeption ist die Nernstsche Gleichung. Die experimentelle Herleitung dieser Gesetzmäßigkeit wird von verschiedenen Autoren (2, 33, 74, 76) beschrieben. Das elektrochemische System befindet sich im Gleichgewichtszustand, wenn zwischen den Halbzellen keine Potentialdifferenz besteht, d.h. beim Kurzschließen der Zelle kein Strom fließt. Für diesen Fall gilt:

$$\Delta E = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]_1}{[Red]_1} - \left(E_2^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[Ox]_2}{[Red]_2}\right) = 0$$

$$\ln \frac{[Ox]_1 \cdot [Red]_2}{[Red]_1 \cdot [Ox]_2} = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^0}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Der Quotient $[Ox]_1 \cdot [Red]_2 / [Red]_1 \cdot [Ox]_2$ stellt unter diesen Bedingungen die Gleichgewichtskonstante k_c des Systems dar, so daß

$$\ln k_c = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^0}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

wird. Hierbei ist $n \cdot F \cdot \Delta E^0$ die Arbeit, die das System maximal leisten könnte, wenn es reversibel in den Zustand des Gleichgewichts überginge. Ändert man die Konzentrationsverhältnisse in einer Zelle durch Substanzzugabe (Titration) solange, bis $\Delta E = 0$ wird, so läßt sich aus den Konzentrationen die Gleichgewichtskonstante k_c des Systems berrechnen. Ein Versuch dazu ist in NUFFIELD A-LEVEL CHEMISTRY (57/95 ff) zu finden.

3.2.5.3.3 Der Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

Geeignete Versuche zur Bestimmung von Reaktionswärmen sind in der Schulliteratur (siehe z.B. 54/403 ff, 55a/315 ff) beschrieben. Für die beiden in Abschnitt 3.2.5.3.1 untersuchten Systeme kann die Reaktionswärme aus technischen Gründen in der Schule nicht mit hinreichender Genauigkeit kalorimetrisch ermittelt werden, so daß im nächsten Abschnitt auf Literaturwerte zurückgegriffen wird.

Untersucht man elektrochemische Prozesse, so läßt sich experimentell die Reaktionsarbeit $n \cdot F \cdot \Delta E^{0}$ ($= \Delta G^{0}$) bestimmen. Ein Versuch (54/426 ff) zeigt, daß sie nicht identisch mit der umgesetzten Gesamtenergie ist.

3.2.5.3.4 Weiterentwicklung der Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage chemischer Systeme

Der in 3.2.5.3.1 hergeleitete Zusammenhang

$$\ln k_c = A - B \cdot \frac{1}{T}$$

wird mit den in 3.2.3 und 3.2.4 erarbeiteten Beziehungen

$$\ln p = A - \frac{\Delta_V H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

und

$$\ln k_L = A - \frac{\Delta_L H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

für die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungs- und Lösungsgleichgewichte verglichen. Die Ähnlichkeit der Funktion führt zu der Frage, ob sich der Gradient B durch einen entsprechenden Ausdruck $\Delta_R H/R$ ersetzen läßt, wenn $\Delta_R H$ die Enthalpieänderung des Systems und R die allgemeine Gaskonstante ist. Um dies zu überprüfen, wird entsprechend dem bisherigen Vorgehen ln k_c gegen $\Delta_R H/T$ aufgetragen. Abbildung 16 auf der folgenden Seite zeigt dies unter anderem für die Ergebnisse aus Versuch 3.2.5/1. Die Reaktionswärme $\Delta_R H$ wurde aus Standardwerten, entnommen dem HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (25), berechnet. Versuch 3.2.5/2 kann an dieser Stelle nicht in die Überlegungen einbezogen werden, da die Reaktionswärme experimentell nicht mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln ist und Literaturwerte für die Versuchsdurchführung in saurer Lösung nicht greifbar sind. Die Daten für die weiteren in Abbildung 16 beschriebenen Systeme wurden dem BOOK OF DATA (60) und HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (25) entnommen.

Man erhält parallele Geraden mit der Steigung 1/R als universelle Stoffkonstante. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage der Systeme läßt sich durch

$$\ln k_c = A - \frac{\Delta_R H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

ausdrücken. Nun kann auch die Reaktionswärme für die Reduktion von Silberionen in saurer Lösung (Versuch 3.2.5/2) ermittelt werden. Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 15 resultiert ein Wert von - 40,2 kJ/mol. Dem steht ein Literaturwert von - 65,7 kJ/mol für die Reduktion in neutraler Lösung gegenüber.

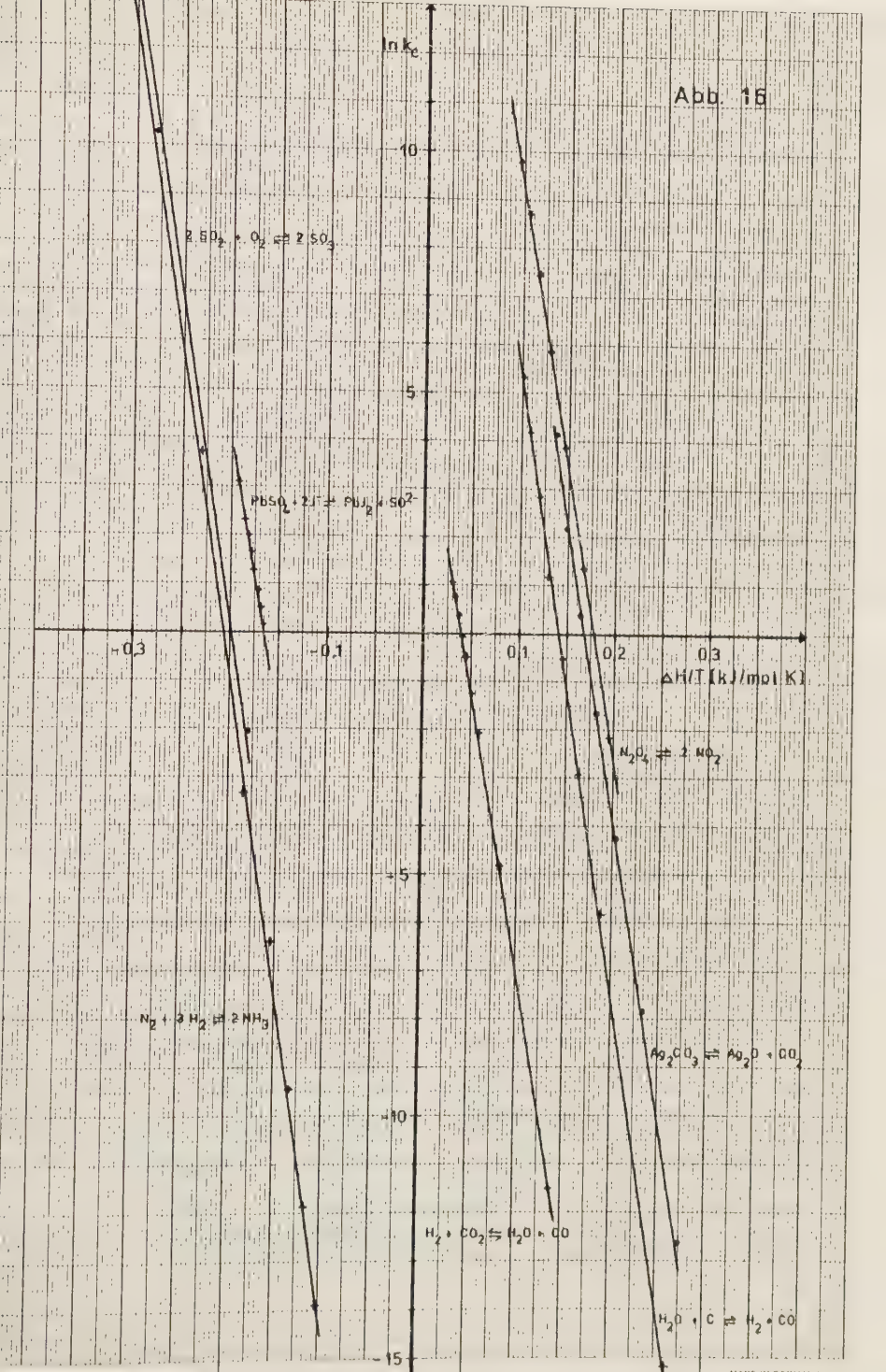


Abb. 16
ln K_c
10
5
-5
-10
-15
-0,3
-0,1
0,1
0,2
0,3
ΔH(T[k])/mol K
2 SO2 + O2 ⇌ 2 SO3
PbSO4 + 2 J⁻ ⇌ PbJ2 + SO4²⁻
N2O4 ⇌ 2 NO2
N2 + 3 H2 ⇌ 2 NH3
Ag2CO3 ⇌ Ag2O + CO2
H2 + CO2 ⇌ H2O + CO
H2O + C ⇌ H2 + CO

Die Geraden für die verschiedenen Systeme unterscheiden sich nur noch durch unterschiedliche Achsenabschnitte. Betrachtet man die Abszissenabschnitte, so wird folgendes deutlich:

(1) Für die drei Reaktionen, bei denen sich die Teilchenzahl verringert, haben die Achsenabschnitte einen negativen Wert.

(2) Für die Reaktion, bei der sich weder die Teilchenzahl noch der Aggregatzustand ändert, ist ein geringer positiver Wert zu finden.

(3) Ein wesentlich höherer positiver Wert tritt auf, wenn bei konstanter Teilchenzahl aus einem festen Ausgangsstoff ein gasförmiges Produkt entsteht.

(4) Die größten positiven Werte findet man für zwei Reaktionen, bei denen die Teilchenzahl zunimmt.

Diskutiert man in diesem Sinne Lösungsprozesse, so ist beim Auftragen von $\ln k_L$ gegen $\Delta_L H/T$ ein positiver Abszissenabschnitt zu erwarten. Abbildung 12 auf Seite 138 erbrachte jedoch für Bariumsulfat einen negativen Wert. Dieses scheinbar widersprüchliche Verhalten läßt sich damit erklären, daß die Wassermoleküle durch die Hydratation ausgerichtet werden und so die Ordnung des Systems beim Lösen zunimmt. Beim Silberchlorid (Abb. 11, Seite 137) ist die Hydratation weniger stark; der Ordnungsgrad nimmt ab und man findet erwartungsgemäß einen positiven Abszissenabschnitt.

Als in Abschnitt 3.2.3 die Temperaturabhängigkeit des Dampf-

drucks untersucht und ln p gegen $\Delta_V H/T$ aufgetragen wurde, zeichnete sich die Gerade für Wasser (Abb. 5, Seite 108) durch einen besonders großen Abszissenabschnitt aus. Infolge der Zerstörung der Wasserstoffbrückenbindungen nimmt die Ordnung des Systems beim Verdampfen stärker als bei anderen Flüssigkeiten ab. Den Hinweis auf die Existenz dieser Bindungen gab bereits in Versuch 3.2.3/4 die hohe Verdampfungswärme.

Bezeichnet man die in den Abszissenabschnitten sich ausdrückende Größe, die die Zu- oder Abnahme des Ordnungsgrads der Systeme kennzeichnet, als Entropieänderung ΔS, so wird in

$$\ln k_c = A - \frac{\Delta_R H}{RT}$$

A = Ordinatenabschnitt
= Abszissenabschnitt x Steigung
= $\Delta_R S \cdot \frac{1}{R}$

Der Bezug von ΔS und ΔH auf gleiche Standardbedingungen wird durch das Zeichen "o" gekennzeichnet. Man erhält:

$$\ln k_c = \frac{\Delta_R S^o}{R} - \frac{\Delta_R H^o}{RT}$$

bzw.

$$k_c = e^{\frac{\Delta_R S^o}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_R H^o}{RT}}$$

Damit sind bei Kenntnis der systemspezifischen Eigenschaften $\Delta_R S^o$ und $\Delta_R H^o$ Gleichgewichtskonstanten berechenbar und Vorhersagen über Zustandsänderungen möglich. In welchem Ausmaß die Faktoren

$\Delta_R S^0$ und $\Delta_R H^0$ die Gleichgewichtslage beeinflussen, hängt von der Temperatur ab. Geht diese gegen Null, so geht

$$e^{-\frac{\Delta_R H^0}{RT}} \rightarrow 0 \Rightarrow k_c \rightarrow 0$$ (für endotherme Reaktionen)

bzw.

$$e^{-\frac{\Delta_R H^0}{RT}} \rightarrow \infty \Rightarrow k_c \rightarrow \infty$$ (für exotherme Reaktionen)

Das Gleichgewicht liegt völlig auf der Seite der Ausgangsstoffe bzw. Produkte und wird nur durch die Richtung der Enthalpieändeung $\Delta_R H^0$ bestimmt. Geht die Temperatur gegen Unendlich, so ist

$$\frac{\Delta_R H^0}{RT} \rightarrow 0$$

und

$$e^{-\frac{\Delta_R H^0}{RT}} \rightarrow 1 \Rightarrow k_c = e^{\frac{\Delta_R S^0}{R}}$$

und die Gleichgewichtslage wird ausschließlich durch die Entropieänderung bestimmt. In Abbildung 16 auf Seite 157 tritt dieser Fall am Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate ein.

Die aus den Abszissenabschnitten der Geraden der Abbildungen 11 (Seite 137), 12 (Seite 138) und 16 (Seite 157) resultierenden Entropieänderungen sind zum Vergleich mit Literaturwerten in einer Tabelle zusammengestellt:

	$\Delta_R S$ [kJ/mol·K]	$\Delta_R S^0$(Lit.) [kJ/mol·K]
$N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3$	- 0,205	- 0,198
$2\ SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ SO_3$	- 0,198	- 0,190
$PbSO_4 + 2\ J^- \rightleftharpoons PbJ_2 + SO_4^{2-}$ *	- 0,165	- 0,172
$BaSO_4 + n\ H_2O \rightleftharpoons Ba^{2+}_{aq.} + SO^{2-}_{4\ aq}$	- 0,12	- 0,103
$AgCl + n\ H_2O \rightleftharpoons Ag^+_{aq.} + Cl^-_{aq.}$	+ 0,028	+ 0,033
$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$	+ 0,040	+ 0,042
$H_2O + C \rightleftharpoons H_2 + CO$	+ 0,140	+ 0,134
$Ag_2CO_3 \rightleftharpoons Ag_2O + CO_2$	+ 0,167	+ 0,168
$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_2$	+ 0,178	+ 0,177

*Versuch 3.2.5/1

Die Literaturwerte wurden anhand von Standardbildungsentropien, entnommen dem HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (25), ermittelt.

3.2.5.3.5 Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Zur Einführung des Begriffs der freien Enthalpie überführt man den Ausdruck

$$k_c = e^{\frac{\Delta_R S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_R H^0}{RT}}$$

in

$$k_c = e^{-\frac{\Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0}{RT}}$$

und stellt fest, daß $T \cdot \Delta_R S^0$ die Dimension einer Energie hat. Damit läßt sich $(\Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0)$ zu einer neuen, für das jeweilige System charakteristischen Größe $\Delta_R G^0$ zusammenfassen:

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0$$

Es genügt nun die Kenntnis von $\Delta_R G^0$ um nach

$$k_c = e^{-\frac{\Delta_R G^0}{RT}}$$

die Gleichgewichtslage eines Systems vorhersagen zu können. Bezieht man die Elektrochemie in die Überlegungen ein und vergleicht den in 3.2.5.3.2 hergeleiteten Zusammenhang

$$\ln k_c = \frac{n \cdot \Delta E^0 \cdot F}{RT}$$

mit dem obigen Ausdruck, so zeigt sich, daß die freie Enthalpie $\Delta_R G^0$ der Arbeit $- n \cdot \Delta E^0 \cdot F$ entspricht, die ein System theoretisch maximal leisten kann.

3.2.5.3.6 Ein Versuch zur Bestimmung thermodynamischer Größen durch EMK-Messungen

Über die Temperaturabhängigkeit der EMK einer Zelle werden abschließend die Änderung der freien Enthalpie, Enthalpie, Entropie und die Gleichgewichtskonstante eines Systems experimentell er-

mittelt. Der Versuch dauert etwa 45 Minuten.

Die gemessenen Spannungswerte stehen mit der Änderung der freien Enthalpie des Systems in direktem Zusammenhang:

$$\Delta G\,(T) = -\,n \cdot F \cdot \Delta E\,(T)$$

ΔG und ΔE sind temperaturabhängige Größen. Den Zusammenhang zwischen ΔG, ΔH und ΔS gibt die Gibbs-Helmholtz-Gleichung wieder:

$$\Delta G\,(T) = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Die Enthalpie- und Entropieänderungen können als temperaturunabhängig angesehen werden. Differenziert man nach dT, so folgt

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\,\Delta S$$

bzw.

$$n \cdot F \cdot \frac{d(\Delta G)}{dT} = \Delta S\ .$$

In der Schule kann man auf die Differentialrechnung verzichten und erhält über Differenzengleichungen

$$\frac{\Delta(\Delta G)}{\Delta T} = -\,\Delta S$$

bzw.

$$n \cdot F \cdot \frac{\Delta(\Delta E)}{\Delta T} = \Delta S\ .$$

Werden die gemessenen Spannungswerte gegen die Temperatur aufgetragen, so läßt sich aus der Steigung der resultierenden Geraden die Entropieänderung des Systems ermitteln. Werte für die Änderung der freien Enthalpie ergeben sich aus den Spannungsmessungen.

Über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung bestimmt man die Enthalpie-

änderung und nach

$$k_c = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

die Gleichgewichtskonstante des Systems.

Versuch 3.2.5/3

Geräte und Chemikalien:

Wasserbad mit thermostatgeregelter Heizung (z.B. Lauda Thermo Boy, Type B 1)

Doppel-U-Rohr

Transistorvoltmeter, Anzeigegenauigkeit 1 mV (z.B. Philips PM 2422 A)

3 Thermometer

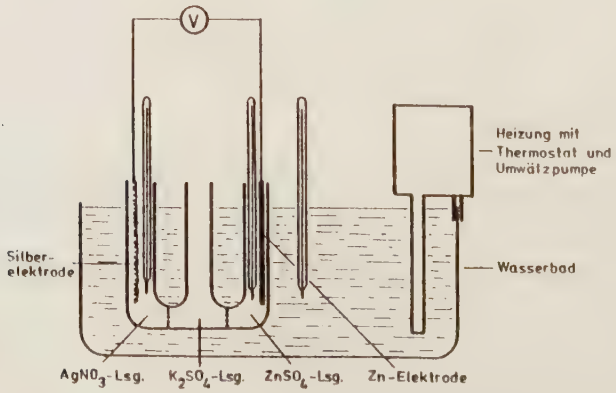
Silberdraht, spiralförmig zu einer Elektrode gewickelt

Zinkelektrode, geschmirgelt und in heißer Hg_2Cl_2-Lsg. amalgamiert

0,1 M $AgNO_3$-Lsg., 0,1 M $ZnSO_4$-Lsg.

konz. K_2SO_4-Lsg.

Versuchsaufbau:



Es wird die Temperaturabhängigkeit der EMK des Systems

$$2\ Ag^{+} + Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\ Ag$$

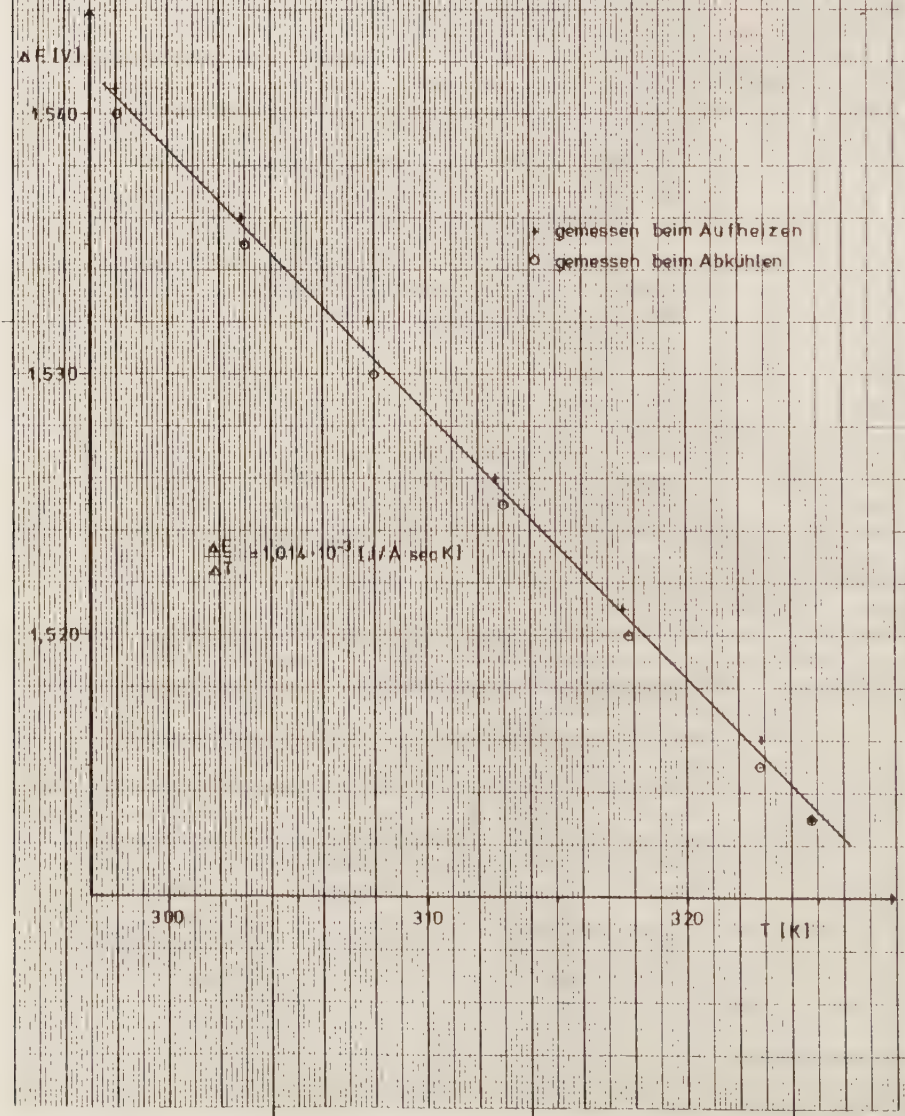
untersucht. Mit den angegebenen Elektrolytlösungen füllt man zuerst die beiden äußeren Kammern (in denen sich bereits Elektroden und Thermometer befinden) und danach die mittlere Kammer des Doppel-U-Rohrs. Der Flüssigkeitsstand in allen drei Kammern soll gleich hoch sein. Anschließend wird bei Temperaturen um 25, 30, 35, 40, 45 und 50 °C die Spannung gemessen. Die Werte sind erst dann abzulesen, wenn alle drei Thermometer die gleiche Temperatur und das Meßgerät eine konstante Spannung anzeigen. Nach Erreichen einer Temperatur von 50 °C kann das System durch Hineingabe von Eis ins Wasserbad abgekühlt und während dieses Vorgangs eine zweite Meßreihe aufgenommen werden. Die angegebene Versuchsdauer erhöht sich entsprechend.

Die abgelesenen Spannungswerte (s. Abb. 17, Seite 166) werden gegen die Temperatur aufgetragen und die Größen ΔS, ΔG, ΔH und k_C wie bereits beschrieben ermittelt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse den Literaturwerten gegenübergestellt:

	Versuchsergebnisse	Literaturwerte
ΔG (298 K)	- 297 kJ/mol	- 301 kJ/mol
ΔH	- 355 kJ/mol	- 364 kJ/mol
ΔS	- 0,196 kJ/mol K	- 0,210 kJ/mol K
k_C (298 K)	$1{,}4 \cdot 10^{52}$ l/mol	$7{,}1 \cdot 10^{52}$ l/mol

Die Literaturwerte wurden aus Standardwerten, entnommen dem HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (25), ermittelt.

Abb. 17


ΔE [V]
1,540
1,530
1,520
300
310
320
T [K]
* gemessen beim Aufheizen
o gemessen beim Abkühlen
ΔE/ΔT = 1,014 · 10⁻³ [J/A sec K]

4. ZUSAMMENFASSUNG

Die Frage nach den Ursachen stofflicher Veränderungen gehört zu den Grundfragen der Chemie. Damit wird die Erarbeitung von Gesetzmäßigkeiten, die das Verhalten stofflicher Systeme unter verschiedenen Bedingungen erklären, zu einer zentralen Aufgabe des Chemieunterrichts. Die vorliegende Arbeit schlägt einen experimentell ausgelegten Unterrichtsgang vor, der ausgehend vom Gleichgewichtsbegriff zur Klärung der energetischen und entropischen Bedingtheit chemischer Reaktionen führt. Anders als in der klassischen Thermodynamik steht hier der Gleichgewichtsbegriff nicht am Ende sondern am Anfang der Überlegungen.

Da die thermodynamische Begründung des Massenwirkungsgesetzes meist beträchtliche Schwierigkeiten aufwirft, wird zunächst auf eine solche Herleitung der Gesetzmäßigkeit verzichtet. Die Existenz chemischer Gleichgewichte und Anwendbarkeit des die Gleichgewichtslage beschreibenden Massenwirkungsgesetzes zeigen bereits sehr einfache Versuche. Wenn aber Stoffumwandlungen als Gleichgewichtsreaktionen zu verstehen sind, rückt die Frage nach den Faktoren, die die Lage des Gleichgewichts bestimmen, in den Mittelpunkt. Es stellt sich heraus, daß die Gleichgewichtslage stofflicher Systeme energetisch bedingt ist. Am Ende steht die mathematische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Gleichgewichtskonstanten und der Enthalpie- und Entropieänderung des Systems.

5. ANHANG

5.1 Verzeichnis häufig verwendeter Symbole

Symbol	Maßeinheit	Beschreibung
C	J/K	Wärmekapazität, ausgedrückt in Joule pro Kelvin
c_i, [i]	mol/l	Konzentration der Komponente i eines Systems, ausgedrückt in Mol pro Liter
c_p	J/g·K	spezifische Wärme bei konstantem Druck, ausgedrückt in Joule pro Gramm und Kelvin
E^0	V	Normalpotential einer Halbzelle gegenüber der Normalwasserstoffelektrode, gemessen in Volt
ΔE^0	V	Normalpotential einer elektorchemischen Zelle
ΔG	kJ/mol	molare Änderung der freien Enthalpie eines Systems, ausgedrückt in Kilojoule pro Mol
h	m	Höhe, ausgerückt in Meter
Δh	kJ	Änderung der Enthalpie eines Systems, ausgedrückt in Kilojoule
ΔH	kJ/mol	molare Änderung der Enthalpie eines Systems, ausgedrückt in Kilojoule pro Mol
k_c		Gleichgewichtskonstante eines Systems
k_L		Löslichkeitsprodukt
m	g	Masse, ausgedrückt in Gramm
M	g/mol	molare Masse, ausgedrückt in Gramm pro Mol

Fortsetzung Seite 169

Verzeichnis verwendeter Symbole, Fortsetzung:

Symbol	Maßeinheit	Beschreibung
M	mol/l	Molarität der Lösung eines Stoffes, ausgedrückt in Mol pro Liter
n	mol	Zahl der Mole eines Stoffes
p	N/m^2	Dampfdruck eines Stoffes, ausgedrückt in Newton pro Quadratmeter
Δq	kJ	Wärmeabgabe oder -aufnahme eines Systems, ausgedrückt in Kilojoule
ΔQ	kJ/mol	molare Wärmeabgabe oder -aufnahme eines Systems, ausgedrückt in Kilojoule pro Mol
ΔS	kJ/mol·K	molare Entropieänderung eines Systems, ausgedrückt in Kilojoule pro Mol und Kelvin
T	K	absolute Temperatur, ausgedrückt in Kelvin
Δu	kJ	Änderung der inneren Energie eines Systems, ausgedrückt in Kilojoule
ΔU	kJ/mol	molare Änderung der inneren Energie eines Systems, ausgedrückt in Kilojoule pro Mol
ΔV	m^3	Volumenänderung eines Systems in Kubikmeter
w	kJ	Arbeitsleistung eines Systems, ausgedrückt in Kilojoule
W	kJ/mol	molare Arbeitsleistung eines Systems, ausgedrückt in Kilojoule pro Mol

5.2 Physikalische Konstanten

Allgemeine Gaskonstante:	$R = 8{,}3166$ J/mol K
Boltzmann-Konstante:	$k = 1{,}3804 \cdot 10^{-23}$ J/K
Faraday-Konstante:	F = 96 524 As/mol

5.3 Verwendete Abkürzungen

Abb.	-	Abbildung
Ed.	-	Edukte
d.h.	-	das heißt
Gl.	-	Gleichgewicht
kin.	-	kinetisch
konz.	-	konzentriert
Ox.	-	Oxidationsmittel
pot.	-	potentiell
Prod.	-	Produkte
Red.	-	Reduktionsmittel
s.	-	siehe
S.	-	Seite
verd.	-	verdünnt
vgl.	-	vergleiche
z.B.	-	zum Beispiel

5.4 Literaturverzeichnis

1) ABC Chemie, Band 1, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Zürich o.J.

2) Braun, M., Die Nernstsche Gleichung, Praxis (Chemie), 20, 41-50 (1971)

2a) Braun, M., Experimente zum Gleichgewicht zwischen flüssigen und festen Phasen, ChED, 2, 123 (1976)

3) Brdicka, R., Grundlagen der physikalischen Chemie, Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971

4) Bukatsch, F. und Glöckner, L.A., Experimentelle Schulchemie, Physikalische Chemie I, Aulis, Köln 1972

5) Campbell, J.A., Warum finden chemische Reaktionen statt? in: Chemieunterricht heute, Ein Handbuch für Lehrer, hrsg. von der OECD, Diesterweg, Frankfurt 1972

6) Chemical Bond Approach Project (CBA), Webster Division, McGraw Hill, St. Louis/New York 1964

7) CHEM-Study, Laboratory Manual, Freeman, San Francisco 1969

8) Christen, H.R., Chemie, 4. Auflage, Sauerländer, Aarau 1966

9) Christen, H.R., Gedanken zur Didaktik des Chemieunterrichts, chim. did. 1, 57-63 (1975)

10) Christen, H.R., Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Sauerländer, Aarau 1968

11) Conceptual Oriented Program in Elementary Science (COPES), Grade I, New York University 1971

12) - Grade II, New York University 1971

13) - Grade III, New York University 1972

14) - Grade IV, New York University 1972

15) - Grade V, New York University 1973

16) - Grade VI, New York University 1973

17) Cuny, Grundlagen der Chemie, 3. Auflage, Schroedel, Hannover 1969

18) d'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I, 3. Auflage, Springer, Berlin 1967

19) - Band II, 3. Auflage, Springer, Berlin 1964

20) Dehnert, K., Chemische Reaktionen und Energieumsatz, Informationen zur Lehrerfortbildung, Heft 10, Landesinstitut für schulpädagogische Bildung, Düsseldorf

21) Eucken, A. und Wicke, E., Grundriß der physikalischen Chemie, 9. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1958

22) Flechsig, E., Das Massenwirkungsgesetz im Unterricht, chim. did. 1, 81-95 (1975)

23) Franik, R., Vorschlag zur schulgemäßen Einführung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung, Praxis (Chemie), 22, 213-214 (1973)

24) Freise, V., Beiträge zur elementaren Herleitung thermodynamischer Gleichgewichte, Ausführliche Fassung eines Vortrags auf der GDCh-Tagung in München 1977, pers. Mitteilung

25) Handbook of Chemistry and Physics, 56th Ed., CRC Press, Cleveland 1975

26) Henniger, K.A., und Frank, W., Chemie, 5. Auflage, Klett, Stuttgart 1967

27) Hollemann, A.F. und Wiberg, E., Lehrbuch der anorganischen Chemie, 71.-80. Auflage, De Gruyter, Berlin 1971

28) Hoyer, U., Bemerkungen zu Jobs Neudarstellung der Wärmelehre, PhuD, 1, 1-8 (1977)

29) Intermediate Science Curriculum Study (ISCS), Probing the Natural World 2, Silver Burdett Company, New Jersey 1971

30) Introductory Physical Science (IPS), Prentice-Hall, New Jersey 1969

31) Jäckel, P., Zur Wissenschaftlichkeit bei der Ableitung des Massenwirkungsgesetzes, CiS, 17, 297-334 (1970)

32) Jansen, W., Demonstrationsversuch zur Temperaturabhängigkeit des Boudouard-Gleichgewichts, Praxis (Chemie), 19, 201-203 (1970)

33) Jansen, W., und Kenn, M., Elektrochemie, Aulis, Köln 1977

34) Job, G., Zur Neudarstellung der Wärmelehre, chim. did., 2, 117-142 (1976)

35) Job, G., Zur Neudarstellung der Wärmelehre - Entropie als Wärme, Frankfurt 1972

36) Job, G., Vortrag, gehalten auf der 68. Hauptversammlung der MNU am 5. April 1977 in Bochum

37) Jöricke, W., Begriff der chemischen Affinität in der 7. Klasse?, CiS, 10, 60-68 (1963)

38) Jöricke, W., Zur chemischen Affinität im Unterricht, CiS, 11, 23-37 (1964)

39) Kemper, A. und Fladt, R., Chemie A, Klett, Stuttgart 1973

40) Keune, H. und Rösler, H., Das Energiekonzept als Grundlage zur Behandlung chemischer Prozesse im Unterricht, Praxis (Chemie), 23, 281-289 (1974)

41) Lautenschläger, K.H., Zur Entwicklung der chemischen Schüler-Übungen in Deutschland, Volk und Wissen, Berlin 1963

42) Lehrplan Chemie (Gymnasium) für Baden-Württemberg vom August 1971

43) Materialien zum Lehrplan Chemie für Baden-Württemberg vom Juni 1972

44) Lehrplan Kollegstufe, Amtsblatt des Bayerischen Staatsministeriums für Unterricht und Kultus, Heft Nr. 5 vom 10. März 1972

45) Lehrplan Kollegstufe, Vorläufiges Grundprogramm für das Fach Chemie, hrsg. vom Senator für das Schulwesen, Berlin 1973

46) Lehrplan Kollegstufe, Schulreform NW Sekundarstufe II, Heft 14/1972

47) Loch, W., in Bruner J.S., Der Prozeß der Erziehung, Schwann, Düsseldorf 1970

48) Lüthje/Gall/Reuber, Lehrbuch der Chemie, 4. Auflage, Diesterweg Salle, Frankfurt 1970

49) Martens, S., Einige psychologische Aspekte naturwissenschaftlichen Unterrichts, chim. did., 1, 75-80 (1975)

50) Menke, H., Didaktische und methodische Überlegungen zur Behandlung des Massenwirkungsgesetzes im Unterricht der Sekundarstufe I, chim. did., 1, 111-125 (1975)

51) Meyendorf, G. und Otto, H., Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichtes, CiS, 16, 97 (1969)

52) Meyendorf, G. und Otto, H., Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes (Kobaltsalze), CiS, 16, 443 (1969)

53) Nuffield Chemistry, Handbook for Teachers, Longman Penguin, London 1967

54) Nuffield O-Level Chemistry, The Sample Scheme Stage I/II, 3. Auflage, Longman Penguin, London 1968

55) - The Sample Scheme Stage III, Longman Penguin, London 1967

55a) - Collected Experiments, Longman Penguin, London 1967

56) Nuffield A-Level Chemistry, Teachers' Guide I, Penguin Books, Harmondsworth 1973

57) - Teachers' Guide II, Penguin Books, Harmondsworth 1973

58) - Students' Book I, Penguin Books, Harmondsworth 1973

59) - Students' Book II, Penguin Books, Harmondsworth 1973

60) Nuffield Advanced Science, Book of Data, 3. Auflage, Longman, London 1976

61) Revised Nuffield Chemistry, Teachers' Guide I, Longman, London 1976

62) Nuffield Physical Science, Teachers' Guide I, Penguin Books, Harmondsworth 1972

63) - Teachers' Guide II, Penguin Books, Harmondsworth 1973

64) - Students' Workbook I, Penguin Books, Harmondsworth 1972

65) - Students' Workbook II, Penguin Books, Harmondsworth 1972

66) Römpp, Chemie Lexikon in 4 Bänden, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1966

67) Schlichting, H.J., Soll der Entropiesatz im Physikunterricht der Hauptschule behandelt werden? NiU, 24, 57-60 (1976)

68) Schmidt, H.-J., Moderner Chemieunterricht für die Sekundarstufe in England und Schottland, MNU, 26, 399-408 (1973)

69) Schmidt, H.-J., Zeitgemäßer Chemieunterricht auch an deutschen Schulen?, MNU, 27, 454-463 (1974)

70) Schmidt, H.-J., Reform des Chemieunterrichts in den Vereinigten Staaten und in Großbritannien, Chemiker Zeitung, 98, 412-415 (1974)

71) Schools Council Integrated Science (SCIS), Teachers' Guide 3, Longman Penguin, London 1974

72) Skotnicky, J. und Weninger, J., Chemische Thermodynamik, Der Chemieunterricht, 6, Heft 3 (1976)

73) Spreckelsen, K., Naturwissenschaftlicher Unterricht in der Grundschule, Lehrgang physikalisch/chemischer Lernbereich, Frankfurt 1971 - 1975

74) Stumpf, K., Ein Weg zur Nernstschen Gleichung, MNU, 25, 32-37 (1972)

75) Turner, J.W., A quantitative study of the equilibrium, SSR, 54, 325 (1972)

76) Uibel, L., Potentiometrische Messungen an Silberkonzentrationsketten im Demonstrationsunterricht, MNU, 20, 22-24 (1967)

77) Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München

78) Wainwright, M., Chemische Energetik, chim. did., 3, 51-59 (1977); 3, 103-116 (1977); 3, 167-195 (1977) und 4, 41-54 (1978)

79) Wright, P.G., Against the teaching of thermodynamics in school, Education in Chemistry, 11, 9-10 (1974)

Literaturhinweise sind dem Text in runden Klammern eingefügt. Die Ziffern nach dem Schrägstrich nennen die Seitenzahl der jeweiligen Quelle.

LEBENSLAUF

Geburtstag:	7. September 1949
Geburtsort:	Castrop-Rauxel, Kreis Recklinghausen
Eltern:	Heinz Kullmann und Ehefrau Ursula, geb. Kaufhold
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Schulbildung:	1956 bis 1960 Bonifatiusschule, Marl, Kreis Recklinghausen; 1960 bis 1969 Albert-Schweitzer-Gymnasium, Marl
Studium:	Oktober 1969 bis Oktober 1974 Studium der Chemie an der Westfälischen Wilhelmsuniversität in Münster, abgeschlossen mit dem ersten Staatsexamen für das Lehramt an Gymnasien; April 1975 bis Februar 1978 Promotionsstudium an der Pädagogischen Hochschule Ruhr in Dortmund, gefördert durch ein Stipendium nach dem Graduiertenförderungsgesetz
berufliche Tätigkeit:	seit Februar 1978 Wissenschaftlicher Assistent (m.d.V.b.) an der Pädagogischen Hochschule Ruhr in Dortmund

Koffler-Druck · Schwanenstraße 30 · 4600 Dortmund 1 · Ruf 52 30 34